

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-501209

(P2006-501209A)

(43) 公表日 平成18年1月12日 (2006.1.12)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 07 C 41/16 (2006.01)	C 07 C 41/16	4 C 04 8
C 07 C 43/215 (2006.01)	C 07 C 43/215	4 H 00 6
C 07 C 43/23 (2006.01)	C 07 C 43/23 B	4 H 03 9
C 07 D 301/03 (2006.01)	C 07 D 301/03	
C 07 D 303/27 (2006.01)	C 07 D 303/27	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-526169 (P2004-526169)	(71) 出願人	502141050
(86) (22) 出願日	平成15年7月25日 (2003.7.25)		ダウ グローバル テクノロジーズ イン
(85) 翻訳文提出日	平成17年2月2日 (2005.2.2)		コーポレイティド
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/023400		アメリカ合衆国, ミシガン 48674,
(87) 国際公開番号	W02004/013076		ミッドランド, ワシントン ストリート,
(87) 国際公開日	平成16年2月12日 (2004.2.12)		1790 ビルディング
(31) 優先権主張番号	10/210,905	(74) 代理人	100089759
(32) 優先日	平成14年8月2日 (2002.8.2)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アリールアリルエーテルの製造方法

(57) 【要約】

(a) フェノール系化合物を (b) カルボン酸アリル又は炭酸アリルと、(c) 少なくとも1つの、強く結合された、非置換性の安定な配位子で錯化された遷移金属又は希土類金属触媒の存在下において、反応させることによってアリルエーテルを形成せしめることを含むアリルエーテルの製造方法。遷移金属又は希土類金属触媒錯体の配位子は (i) オレフィン含有配位子若しくは芳香族含有配位子又は (ii) ポリマー配位子若しくはヘテロ原子含有多座配位子であることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) フェノール系化合物を (b) アリル化試薬と、(c) 少なくとも 1 つの配位子で錯化された遷移金属又は希土類金属触媒の存在下において、反応させることによってアリールアリルエーテルを形成せしめることを含んでなるアリールアリルエーテルの製造方法であって、前記遷移金属又は希土類金属触媒の少なくとも 1 つの配位子が、(i) オレフィン含有配位子若しくは芳香族含有配位子又は (ii) ポリマー配位子若しくはヘテロ原子含有多座配位子から選ばれるアリールアリルエーテルの製造方法。

【請求項 2】

前記遷移金属又は希土類金属触媒が下記式 (A) :

式 (A)

$[M^{+n} s O t (H) v (L^1) v (L^2) v (L^3) v (L^4) v (L^5) v (L^6) v \cdots (L^p) v] w$
 [式中、M は遷移金属若しくは希土類金属であり；n は金属 M の酸化状態であり、n は 0 ~ 8 であり；s は 1 ~ 5 の整数であり；O は酸素であり；t は 0 ~ 3 の整数であり；H は水素原子であり； L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 ... L^p は、それぞれ、金属原子の原子価特性を満足させるような最大配位子数 p までの異なる配位子又は同一配位子であり；v は 0 ~ 10 の整数であり；w は 1 ~ 500 の整数である]

で表される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記遷移金属又は希土類金属触媒の遷移金属又は希土類金属がルテニウム、イリジウム、パラジウム及びそれらの組合せからなる群から選ばれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記アリル化試薬がカルボン酸アリル、炭酸アリル及びそれらの組合せである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記アリル化試薬が酢酸アリルである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記フェノール系化合物が下記式：

$(R^1)_x A r (O R^2)_y$

[式中、x は 0 ~ 750 であり、y は 1 ~ 150 であり；Ar は芳香族部分であり； R^1 は Ar 部分の芳香環上の水素原子を置換する基であり； R^2 は水素である]

で表される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記フェノール系化合物がビスフェノール A である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記アリールアリルエーテル化合物が下記式：

$(R^1)_x A r (O R^2)_y$

[式中、x は 0 ~ 750 であり、y は 1 ~ 150 であり；Ar は芳香族部分であり； R^1 は Ar 部分の芳香環上の水素原子を置換する基であり； R^2 はプロペニル含有部分ある]

で表される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記プロペニル含有部分が $-CH_2CH=CH_2$ である請求項 12 に記載の方法。

【請求項 10】

前記アリールアリルエーテル化合物がビスフェノール A のジアリルエーテルである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

溶媒を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記反応混合物の pH が 9 未満である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記反応を10～200℃の温度において実施する請求項1に記載の方法。

【請求項14】

前記遷移金属又は希土類金属触媒が均一触媒又は固体担体材料を含む不均一触媒である請求項1に記載の方法。

【請求項15】

フェノール系化合物に対するアリル化試薬の当量比が、フェノール性ヒドロキシ1当量に対して、アリル化試薬0.1～500当量である請求項1に記載の方法。

【請求項16】

前記オレフィン又は芳香族含有配位子がシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、インデニル、9-フルオレニル、シクロオクタジエニル及びブチルジエニル含有配位子からなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

10

【請求項17】

前記ポリマー配位子が有機ポリマー主鎖、無機ポリマー主鎖又は有機-無機ハイブリッドポリマー主鎖を有する燐含有ポリマー配位子である請求項1に記載の方法。

【請求項18】

前記有機ポリマー主鎖がスチレン-コ-ジビニルベンゼンポリマーである請求項17に記載の方法。

【請求項19】

前記無機ポリマー主鎖が無機シリケートである請求項17に記載の方法。

【請求項20】

前記有機-無機ハイブリッドポリマー主鎖がオルガノシロキサン含有ポリマーである請求項17に記載の方法。

20

【請求項21】

前記ヘテロ原子含有多座配位子が燐含有配位子である請求項1に記載の方法。

【請求項22】

請求項1に従って製造されたアリールアリルエーテル化合物をエポキシド化することを含むエポキシ含有化合物の製造方法。

【請求項23】

請求項22に従って製造されるエポキシ含有化合物。

【請求項24】

ビスフェノールAのグリシジルエーテルを含む請求項23に記載のエポキシ含有化合物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強く結合した非置換性の安定な配位子で錯化された遷移金属又は希土類金属触媒の存在下において、フェノール系化合物をアリル化剤と反応させることによる、アリールアリルエーテル化合物の製造方法に関する。遷移金属又は希土類金属触媒錯体の配位子は、(i)オレフィン含有配位子若しくは芳香族含有配位子又は(ii)ポリマー配位子若しくはヘテロ原子含有多座配位子であることができる。アリールアリルエーテル化合物はエポキシ含有化合物の製造に有用である。

40

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂を商業的な大規模で製造する公知の工業的方法は、

(I)アルコール、フェノール、チオール、カルボン酸又はアミンのような活性水素含有化合物を、エピクロロヒドリン(ECH)又はエピブromoヒドリンのようなエピハロヒドリンと反応させて、反応性中間体として α -ハロヒドリンを生成せしめ；そして

(II)工程(I)の前記 α -ハロヒドリン中間体を、塩基性反応条件下において、グリシジルエーテル、グリシジルチオエーテル、グリシジルエステル又はグリシジルアミンに転換せしめる。

工程を含む方法である。

【0003】

最も広く製造される、特に有用なエポキシ樹脂は、ビスフェノールA (b i s A) エポキシ樹脂であり、これは、最初に b i s A とECHとのカップリング反応を実施して、ビス (α -クロロヒドリン) 中間体を形成せしめ (前記工程 (I) に一般的に記載) ; 次いで、塩基を用いたエポキシド環形成性脱塩酸反応において、前記 b i s A ビス (α -クロロヒドリン) 中間体を b i s A ジグリシジルエーテルエポキシ樹脂に転化する (前記工程 (II) に一般的に記載) ことによって製造される。このようなECHからエポキシ樹脂を製造する二段法は非特許文献1に記載されている。

【0004】

b i s A とECHとをカップリングさせ、次いでエポキシド環形成性脱塩酸を行う前記二段法は、以前に、一段反応にもまとめられている。この方法では、b i s A のビス (α -クロロヒドリン) 中間体がある場合 (i n s i t u) で生成されると同時に、b i s A ジグリシジルエーテルエポキシ樹脂に転化される。このようなb i s A エポキシ樹脂を製造する一段法は特許文献1、2及び3に記載されている。

【0005】

ECHは、b i s A エポキシ樹脂及び一般にはエポキシ樹脂のための α -クロロヒドリン中間体を製造する重要な市販製品であるが、ECHは塩素を多用するエポキシ樹脂製造経路を提供する。ECHを製造するための主流となっている商業的方法においては、ECHは塩化アリルから製造され、塩化アリルは塩素ガスを用いた、熱によるプロピレンの塩素化によって製造されるが、この方法は塩素化副生成物を生じる。一般に、塩素化副生成物は廃棄物として処理される。

【0006】

更に、ECHは、プロセス水を多用するエポキシ樹脂製造経路を提供する。塩化アリルと追加の塩素との反応において多量のプロセス水を使用して、ECH中間体、プロピレンジクロロヒドリン中間体が製造される。このプロセス水は最終的には廃棄物として処理されなければならない。

【0007】

そこで、環境の観点から、エポキシ樹脂の製造におけるECHの使用を置き換えること ; 及び従って、塩素の消費を減少させ、塩素化副生成物の発生を減少させ、エポキシ樹脂の製造における廃水の生成を減少させることが望まれる。

【0008】

更に、ECHから製造されるエポキシ樹脂は、高い有機塩化物含量を有する場合がある。この高い有機塩化物含量は、一部の用途では、例えばエレクトロニクスへの応用においては、望ましくないと考えられる場合がある。

【0009】

エポキシ樹脂の製造へのECHの使用には前記の不利な点があるため、エポキシ樹脂を製造するための非ECH法を提供することが望ましい。換言すれば、代替エポキシ樹脂経路、即ち、b i s A エポキシ樹脂のようなエポキシ樹脂を製造するための、ECHを使用しない代替法を提供することが望ましい。

【0010】

従来のECH法に代わる方法としての1つの非ECH法が、特許文献4に記載されている。特許文献4に記載された方法は、

(1) ヒドロキシル、チオール、カルボン酸又はアミン基と反応して、それぞれ、アリルエーテル、アリルチオエーテル、アリルエステル又はアリルアミンを形成する、実質的にハロゲンを含まないアリル化試薬を提供し ;

(2) 工程 (1) からのアリル化試薬を用いて、少なくとも1個の活性水素原子を含む1種又はそれ以上の化合物をアリル化することによってアリルエーテル、アリルチオエーテル、アリルエステル又はアリルアミン化合物を形成せしめ ; そして

(3) 工程 (2) からの化合物中に存在するアリル基をエポキシド基に転化することを

10

20

30

40

50

よってグリシジルエーテル、グリシジルチオエーテル、グリシジルエステル又はグリシジ
ルアミン化合物を形成せしめる

工程を含んでなる、エポキシ樹脂の製造方法を含む。

【0011】

更に詳細には、特許文献4には、基本原料である、プロピレンから出発して3工程でエ
ポキシ含有化合物を効率よく、高収率で製造することが記載されている。特許文献4の方
法は、プロピレンから出発してエポキシ含有化合物を製造する3段法を記載しているが、
他の先行技術の方法は、基本原料プロピレンから出発して4又はそれ以上の工程を含む。
プロピレンを使用する特許文献4の三段法は、以下のように要約できる：

(1) プロピレン+酸素+酢酸+触媒 → 酢酸アリル (アリル化試薬) ;

10

(2) 酢酸アリル+活性水素含有化合物 (例えばビスフェノールA) → 活性水素含
有化合物のジアリル誘導体 (例えばビスフェノールAのジアリルエーテル) ;

(3) 活性水素含有化合物のジアリル誘導体+ペルオキシ酸化剤 → 活性水素含有化
合物のジグリシジル誘導体 (例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル)。

【0012】

エポキシ樹脂を製造する前記の公知の工業的方法と比較した場合、エポキシ樹脂を製造
する特許文献4の方法は、プロピレンから出発する場合に必要な工程段階がより少なく；
非ハロゲン法を使用し、そのために、廃棄物として処理すべき、エピクロロヒドリンの生
成に伴うハロゲン化副生成物がなく、また、得られるエポキシ樹脂の性質に悪影響を与え
るハロゲン化汚染物質、即ち副生成物もなく；廃棄物として処理すべき、エピクロロヒド
リンの製造に伴う多量のプロセス水もないという利点を有する。

20

【0013】

特許文献4に記載された方法の工程(1)は、ヒドロキシル、チオール、カルボン酸又
はアミン基と反応して、それぞれ、アリルエーテル、アリルチオエーテル、アリルエステ
ル又はアリルアミンを形成する、実質的にハロゲンを含まないアリル化試薬を提供する。
このようなアリル化試薬は一般に、以下の2つの型のうち1つに入る：(a) アリルエス
テル、メタリルエステル又はカルボン酸のより高置換アリルエステル；及び(b) 炭酸ア
リル、炭酸メタリル又は炭酸のより高置換アリルエステル。炭酸エステルは炭酸ジアリル
のように対称炭酸エステルであることもできるが、より一般的にはアリルメチルカーボネ
ートのような混合炭酸エステルである。

30

【0014】

特許文献4に記載された方法の工程(2)は、工程(1)からのアリル化試薬を用いて
少なくとも1個の活性水素原子を含む1種又はそれ以上の化合物をアリル化することによ
ってアリルエーテル、アリルチオエーテル、アリルエステル又はアリルアミン化合物を生
成せしめる。工程(2)のアリル化プロセスは、一般に、遷移金属触媒の存在下において
、且つ場合によっては、触媒量から化学量論量を超える量で存在する塩基性作用化合物を
用いて実施する。アリル化反応の条件は、一般に、アリル化反応に使用されるアリル化試
薬の型によって決まる。

【0015】

アリルエステル、メタリルエステル又はカルボン酸のより高置換アリルエステルを含む
(a) 型のアリル化試薬による活性水素含有化合物のアリル化は、遷移金属触媒の存在下
において、且つ通常は塩基性作用物質の存在下において、実施する。例えば非特許文献2
には、モリブデン及びタングステン触媒を用いた、アリル化試薬、置換アリルアセテート
による活性水素含有化合物メタノールのアリル化が報告されている。非特許文献3には、
ルテニウム触媒を用いた、酢酸アリルによる活性水素含有チオール化合物のアリル化が述
べられている。パラジウム触媒を用いた、アリル化試薬、酢酸アリルによる活性水素含有
化合物フェノールのアリル化は、例えば非特許文献4及び5に報告されている。これらの
最後の2つの引用文献において、時間当たりで計算されたパラジウム触媒効率(触媒効率は
ターンオーバー数、「TON」として定義される)は極めて低く、それぞれ、8 TON

40

【0016】

また、特許文献4にはカルボン酸のアリルエステル及び炭酸アリルを用いた活性水素含有フェノール系化合物のパラジウム触媒アリル化が開示されている。特許文献4は、水相のpHが9～12に慎重にコントロールされた、水相を含む二相反応でアリル化反応を実施することによって、遷移金属触媒効率が12,800TON/時であることができることを開示している。このpH範囲において、対応するカルボン酸アリルのカルボン酸塩は、このアリル化プロセスの副生成物である。残念なことに、アリル化剤として酢酸アリルを用いた場合に形成される酢酸ナトリウムのようなカルボン酸塩は、酢酸アリルのようなアリルのカルボン酸エステルを製造するために再循環させることができる酢酸のような遊離カルボン酸としては経済的に回収できず、従って、カルボン酸塩は廃棄物として廃棄しなければならない。特許文献4に記載されたプロセスに取って代わる、カルボン酸塩を形成しないプロセスを提供することが望ましい。

10

【0017】

炭酸アリル、炭酸メタリル又は炭酸のより高置換アリルエステルを含む(b)型のアリル化試薬による、活性水素含有化合物のアリル化は、遷移金属触媒の存在下において、実施される。一般に、炭酸エステルによるアリル化は塩基性作用化合物を必要としないが、場合によっては塩基性添加剤を使用することもある。例えば非特許文献6には、ニッケル触媒を用いた、アリル化試薬アリルメチルカーボネートによる活性水素含有化合物フェノールのアリル化が記載されている。特許文献5及び非特許文献7には、パラジウム触媒を用いた、アリル化試薬アリルメチルカーボネートによる活性水素含有化合物ビスフェノールAのアリル化が記載されている。アリル化試薬としての炭酸アリルは、アリルメチルカーボネートを用いてアリル化反応から容易に回収でき且つ再循環可能な、メタノール及び二酸化炭素のような副生成物を得る機会を提供する。しかし、残念なことに、炭酸アリルは高価であって、商業的規模では容易に使用できない。

20

【0018】

前記の2つのアリル化試薬の他に、特許文献4に記載された方法の工程(1)において提供されることができ、前記アリルエステル及び炭酸アリルよりもはるかに効率の低いアリル化剤である第3の型(c)のアリル化試薬がある。(c)型のアリル化試薬は、アリルアルコール、メタリルアルコール又はそれより高置換のアリルアルコールを含む。

【0019】

アリルアルコール、メタリルアルコール又はそれより高置換のアリルアルコールを含む(c)型アリル化試薬による活性水素含有化合物のアリル化は、遷移金属触媒の存在下において、且つ一般には塩基性作用化合物を用いずに、実施する。例えば特許文献5には、アリルアルコールによる、活性水素含有化合物フェノール、トリメチルフェノール及びビスフェノールAのアリル化が、触媒としてパラジウム触媒を用いて低収率(例えば、ビスフェノールAのアリルエーテルの収率は18.2%)で報告されている。非特許文献8は、チタン助触媒がアリルアルコールを用いた芳香族アミンのアリル化において有用であることを報告している。非特許文献3には、ルテニウム触媒を用いた、アリルアルコールによる活性水素含有チオール化合物のアリル化が論じられている。非特許文献9には、ルテニウム遷移金属触媒もアリル化試薬アリルアルコールによるモノフェノールのアリル化用の触媒として観察されている。しかし、非特許文献10には、アリル化試薬としてアリルアルコールを用いて、反応においてアリルアルコールから形成される主産物がアルコール異性化からの、ホモカップリングした不所望な生成物、ジアリルエーテル及びケトンであること並びに所望のクロスカップリングしたアリルフェニルエーテルが少ない方の生成物であることが報告されている。アリルアルコールは市販されているが、酢酸アリルに比べて高価であり、アリル化にアリルアルコールを用いる触媒プロセスは、目的生成物への選択性が有効でない。

30

40

【0020】

【特許文献1】米国特許第4,499,255号

【特許文献2】米国特許第4,772,222号

50

【特許文献3】米国特許第5,028,686号

【特許文献4】米国特許第5,578,740号

【特許文献5】米国特許第4,507,492号

【特許文献6】日本国特許第5306246号

【非特許文献1】H. Lee及びK. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Co., New York, New York, 1982, Reissue, 2-3~2-4

【非特許文献2】A. V. Mal'kov, J. Org. Chem., 64, pp. 2737-2750 (1999)

【非特許文献3】T. A. Mitsudo, J. Am. Chem. Soc., 121 (37), pp. 8657-8658 (1999) 10

【非特許文献4】K. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, pp. 230-236 (1972)

【非特許文献5】J. Muzart, J. Organomet. Chem., 326, pp. C23-C28 (1987)

【非特許文献6】A. Mortreux, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 1863-1864 (1995)

【非特許文献7】S. Sivaram及びA. G. Shaikh, Macromolecular Reports, A32 (Suppl. 7), pp. 1053-1060 (1995) 20

【非特許文献8】Yang, Organometallics, (20), pp. 5326-5330 (2001)

【非特許文献9】E. Bouwman, J. Mol. Catal. A: Chem., 159, pp. 163-177 (2000)

【非特許文献10】E. Bouwman, J. Organometallic Chem., 650, pp. 1-24 (2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

前述した従来技術の公知アリル化プロセスの不利な点に鑑みて、(A)アリル化試薬としてカルボン酸のアリルエステルのような安価で入手の容易なアリル化物質を用いて、活性水素含有化合物又は活性水素含有化合物の混合物、特にフェノール又はフェノールの混合物のアリル化のための代替方法を提供すること；並びに(B)遷移金属又は希土類金属触媒を用いて塩基性作用物質を用いずに(従って、アリル化は単相で中性～酸性のpH下で実施できる)、活性水素含有化合物又は活性水素含有化合物の混合物、特にフェノール又はフェノールの混合物をアリル化するための代替方法を提供し、その結果、アリル化反応からのカルボン酸副生成物の回収を可能にすることが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明は、(a)フェノール系化合物又はフェノール系化合物の混合物を(b)カルボン酸アリル又は炭酸アリルのようなアリル化試薬と、(c)強く結合された非置換性の安定な配位子によって錯化された遷移金属又は希土類金属触媒の存在下で、反応させることによってアリールアリルエーテルを生成せしめるアリールアリルエーテルの調製方法に関する。遷移金属又は希土類金属触媒錯体の配位子は、(i)オレフィン含有配位子若しくは芳香族含有配位子；又は(ii)ポリマー配位子若しくはヘテロ原子含有多座配位子であることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明の一実施態様において、本発明に使用する遷移金属又は希土類金属触媒は、有機

タングステン、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、ニッケル、コバルト若しくは鉄からなる遷移金属の群から選ばれた；又はランタン、イッテルビウム若しくはサマリウムからなる希土類金属の群から選ばれた特定の触媒；あるいはそれらの任意の組合せであることができる。

【0024】

本発明の方法の別の具体的実施態様において、酢酸アリルは、例えば少なくとも1つの強く結合された非置換性の安定な配位子を有するルテニウム、イリジウム又はパラジウム触媒の存在下において、方法に塩基又は塩基性緩衝液の必要なしにフェノール系化合物のアリル化に使用でき、それによってアリールアリルエーテルが形成される。遷移金属又は希土類金属触媒錯体の配位子は、(i) オレフィン含有配位子若しくは芳香族含有配位子；又は(ii) ポリマー配位子若しくはヘテロ原子含有多座配位子であることができる。本発明のこのような方法において、酢酸塩でなく、例えば酢酸が、酢酸アリルのアリル化反応の副生成物として形成される。従って、酢酸の回収及び再利用は、本発明の方法を用いて実現可能になる。

【0025】

一般に、本発明の方法は、フェノール系化合物を、少なくとも1つの強く結合された非置換性の安定な配位子によって錯化された遷移金属又は希土類金属触媒の存在下において、アリル化試薬として、例えば、カルボン酸アリル又は炭酸アリルのようなアリル化試薬と反応させることによってアリールアリルエーテル化合物を形成することによる、アリールアリルエーテル化合物の製造に関する。「強く結合された非置換性の安定な配位子」は、(i) シクロペンタジエニル配位子及び(ii) ポリマー担持ホスフィン配位子を含む。

【0026】

また、一般に、本発明は、最初に、本発明において記載したフェノール系化合物又はフェノール系化合物の混合物のアリルエーテル誘導体化合物を生成し、続いて前記アリル誘導体化合物をエポキシ含有化合物にエポキシ化することによる、ハロヒドリンを用いない、エポキシ含有化合物の製造方法を含む。アリル誘導体化合物のエポキシ化方法は、例えば、米国特許第6,087,513号に教示されている。この特許において、「1種のフェノール系化合物」又は「複数のフェノール系化合物」に言及する場合、それは、単一のフェノール系化合物又は2種若しくはそれ以上のフェノール系化合物の組合せ又はフェノール系化合物の混合物を含むことを意味する。

【0027】

米国特許第5,578,740号(特許文献4)は、活性水素含有化合物のアリル誘導体化合物を製造するために、水相及び塩基を優先的に使用することを開示している。本発明の方法も、本発明の一実施態様において水相及び塩基を使用できるが、意外なことに、フェノール系化合物のアリル誘導体化合物の製造方法がより有利であるのは、水相及び塩基(又は緩衝液)を用いない場合に及びアリル化反応を、多座配位子若しくはポリマー結合配位子(例えば、ポリマー結合ホスフィン配位子)のような、強く結合した配位子を有するパラジウム触媒のような遷移金属又は希土類金属触媒の存在下で；あるいは構造が金属結合配位子、例えばシクロペンタジエニル並びにP、O及びNのような強配位性ヘテロ原子を有する配位子を含む、少なくとも1つの強く結合した非置換性配位子を有するルテニウム若しくはイリジウム触媒のような遷移金属又は希土類金属触媒の存在下で実施する場合であることが判明した。従って、一つの観点において、本発明は、アリル化反応において、塩基又は緩衝液を使用し、従ってカルボン酸アリルの製造プロセスに直接再循環され得ない酢酸ナトリウムのようなカルボン酸塩副生成物を生成する米国特許第5,578,740号(特許文献4)に記載された方法よりも改良された方法である。本発明においては、アリル化反応は、カルボン酸アリルの製造プロセスに直接再循環することができる、酢酸のようなカルボン酸副生成物を生成する。

【0028】

一般に、本発明において使用される遷移金属又は希土類金属としては、例えばルテニウム

10

20

30

40

50

、レニウム、モリブデン、タングステン、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、ニッケル、コバルト、鉄、ランタン、イッテルビウム、サマリウム又はそれらの組合せが挙げられる。好ましくは、ルテニウム、イリジウム及びパラジウム触媒は、前記の特定の配位子が金属に結合した場合に、活性水素含有化合物のアリル化のために、特に、フェノールのような芳香族化合物のアリル化のために本発明において使用できる。

【0029】

本明細書中で使用する「アリアルアリルエーテル化合物」又は「アリアルアリルエーテル」は、(i) 芳香環に直接接続されたアリルエーテル部分を含むアリルエーテル；又は (ii) アリルエーテル部分及び芳香環を含むアリルエーテルを意味するが、アリルエーテル部分は芳香環に直接接続されるのではなく、アリルエーテル部分はポリアルキレンオキシド基のような連結基によって芳香環に連結される。

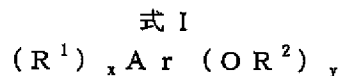
10

【0030】

本発明の一実施態様において、本発明の方法によって製造されるアリアルアリルエーテル又はアリアルアリルエーテルの混合物は、下記式 I ~ V の構造によって表されるが、これらに限定するものではない。

【0031】

下記式 I は、本発明の好ましい種類のアリアルアリルエーテルを一般的に表す。



【0032】

式 I において、x は 0 ~ 750 であり、y は 1 ~ 150 である。y が 2 又はそれ以上である場合には、アリアルアリルエーテルは多官能価アリルエーテルである。

20

【0033】

式 I において、Ar は、例えばフェニルのような単核芳香環を含む部分であることができる。Ar はまた、例えばビフェニル、2, 2-ジフェニルプロパン、ビスフェニレンオキシド、テトラキス(1, 1, 2, 2-フェニル)エタン、スチルベン、フェノールホルムアルデヒドノボラック、クレゾールホルムアルデヒドノボラック、フェノールジシクロペンタジエンノボラック及び超分岐芳香族フェノールデンドリマーのような多核芳香環を含む部分であることができる。Ar はまた、例えばナフタレン、アントラセン及びナフタレンホルムアルデヒドノボラックのような多核縮合芳香環を含む部分であることができる。Ar はまた、例えばキノキサリン、チオフェン及びキノリンのような、例えば O、N、S、Si、B、P のような 1 種若しくはそれ以上のヘテロ原子又はこれらのヘテロ原子の任意の組合せを含む多核縮合芳香環を含む部分であることができる。Ar はまた、例えばインダン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン及びフルオレンのような脂環式環と縮合した単核又は多核芳香環を含む部分であることができる。Ar はまた、例えば O、N、S、Si、B、P のような 1 種若しくはそれ以上のヘテロ原子又はこれらのヘテロ原子の任意の組合せを含む脂環式環と縮合した単核又は多核芳香環を含む部分、例えばクロマン、インドイン及びチオインダンであることができる。式 I 中の前述した Ar はまた、部分的に又は完全にフッ素化されることができる。

30

【0034】

式 I において、Ar は各アリアル基がオリゴマー（例えば分子量平均が 5000 未満のポリマー）のオルガノシロキサン単位又は高分子量（例えば分子量平均 5000 超）に接続されることができるアリアル基を含む部分であることもできる。このような場合には、アリアル基は、オルガノシロキサン単位の Si 原子に直接結合されることもできるし、あるいはオルガノシロキサン単位の Si 原子に、有機脂肪族部分、有機脂環式部分、有機芳香族部分又はそれらの組合せによって間接的に結合されることもできる。有機脂肪族、脂環式又は芳香族部分に含まれる炭素原子は 20 以下でなければならない。Ar 部分がこのようなオリゴマー又は高分子量オルガノシロキサン単位を含む場合には、y は好ましくは 2 ~ 150 である。

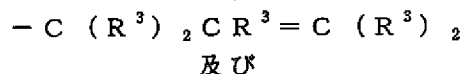
40

式 I において、 R^1 は A r 部分の芳香環上の水素原子を置換する基である。 R^1 は、例えばプロモ若しくはクロロのようなハロゲン原子；又は例えばアルキル基、脂環式基若しくは芳香族基のような炭化水素基であることができる。 R^1 は、好ましくは、例えばメチル、エチル若しくはプロピルのような炭素数 1～20 のアルキル基；例えばシクロペンチル若しくはシクロヘキシルのような炭素数 3～20 の脂環式基；例えばフェニル若しくはナフチルのような炭素数 6～20 の芳香族基；又はそれらの組合せであることができる。前記炭化水素基はまた、例えば O、N、S、Si、B、P のような 1 個若しくはそれ以上のヘテロ原子又はこれらのヘテロ原子の任意の組合せを含むことができる。O ヘテロ原子を含む炭化水素基の例は、メトキシ基、エトキシ基又はエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド若しくはそれらの任意の組合せから得られるポリアルキレンオキシド基である。式 I 中の前記 R^1 は、部分的に又は完全にフッ素化することができる。

10

【0036】

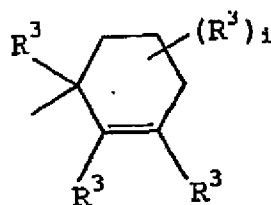
式 I において、O は、A r 部分の芳香環上の水素原子を置換する酸素原子であり、 R^2 は、好ましくは以下から選ばれたプロペニル含有部分である。



【0037】

【化 1】

20



【0038】

【式中、 R^3 は水素であることができ；又は R^3 はアルキル基、脂環式基若しくは芳香族基であることができ；i は 0～6 である】。

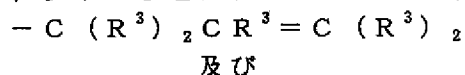
30

R^3 は、例えばメチル、エチル若しくはプロピルのような炭素数 1～20 のアルキル基；例えばシクロペンチル若しくはシクロヘキシルのような炭素数 3～20 の脂環式基；例えばフェニル若しくはナフチルのような炭素数 6～20 の芳香族基；又はそれらの任意の組合せであることができる。 R^3 は部分的に又は完全にフッ素化されることができる。個々の R^3 はそれぞれ、同一の基であることもできるし、又は互いに異なる基であることもできる。

【0039】

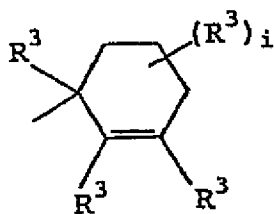
式 I において、 R^2 はモノアルキレンオキシド基又は例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド若しくはシクロヘキセンオキシドから得られるポリアルキレンオキシド基であることもでき；その場合には、各モノアルキレンオキシド基又は各ポリアルキレンオキシド基は、以下から選ばれたプロペニル含有部分を末端基とする。

40



【0040】

【化 2】



10

【0041】

[式中、 R^3 は前述の通りである]。

【0042】

本発明の一実施態様において、前記式 I 中の R^2 が $-CH_2CH=CH_2$ である場合には、エーテルは「アリルエーテル」である。

【0043】

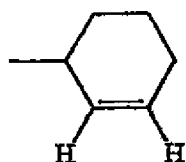
本発明の別の実施態様において、 R^2 が前記 I 中において $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ である場合には、アリールエーテルは「メタリルエーテル」である。

【0044】

本発明の更に別の実施態様において、前記式 I 中の R^2 が

【0045】

【化 3】



30

【0046】

である場合には、アリールエーテルは「シクロヘキセン-3-イルエーテル」である。

【0047】

本発明において有用なアリールアリルエーテルのより具体的で好ましい例は、以下の式 I I ~ V によって別個に、又は以下の式 I I ~ V の 2 種若しくはそれ以上のアリールアリルエーテルの混合物として表される。

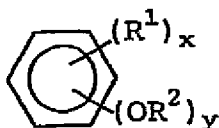
【0048】

本発明の単核アリールアリルエーテルの例は、下記式 I I によって表される。

【0049】

【化 4】

式 II



40

【0050】

式 I I において、 R^1 、O 及び R^2 は式 I に関して前述したのと同じの意味を有する。式 I I において、 x は 0 ~ 5 であり、 y は 1 ~ 4 である。

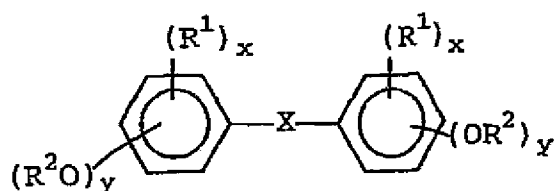
【0051】

本発明のアリールアリルエーテルの他の例は下記式 I I I で表される複核アリールアリルエーテルである。

【0052】

【化 5】

式 I I I



10

【0053】

式 I I I 中において、 R^1 、O 及び R^2 は、式 I に関して前述したのと同じの意味を有する。式 I I I において、各 x は 0 ~ 4 であり、各 x は同一でも異なってもよく；各 y は 1 ~ 4 であり、各 y は同一でも異なってもよい。

20

【0054】

式 I I I において、X はゼロであることもできるし；又は X は必要な結合価を満たす置換基を有する又は有しないヘテロ原子であることができ；ヘテロ原子は好ましくは、O、N、S、Si、B、P 又は前記ヘテロ原子の 2 つ若しくはそれ以上の任意の組合せから選ばれる。X は、例えば $-C(O)-$ 、 $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)NH-$ 又は $-P(O)Ar-$ であることもできる。X は、例えばヘテロ原子を含む又は含まない有機脂肪族基、例えばオキシジメチレン、メチレン、2, 2-イソプロピリデン、イソブチレン又は $-CR^3=CH-$ [式中、 R^3 は前記式 I に関して定義した通りである] であることもできる。X は、例えばヘテロ原子を含む若しくは含まない脂環式基、例えば炭素数 3 超の脂環式環；又はヘテロ原子を含む若しくは含まない芳香族基；あるいは好ましくは炭素数が 60 以下のそれらの任意の組合せであることもできる。式 I I I において前述された X は、例えば 2, 2-ペルフルオロイソプロピリデンのように、部分的に又は完全にフッ素化されることができる。

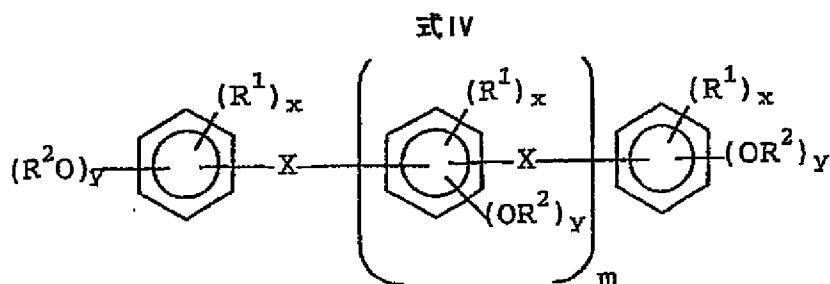
30

【0055】

本発明のアリールアリルエーテルの他の例は以下の式 I V によって表される多核アリールアリルエーテルである。

【0056】

【化6】



10

【0057】

式IVにおいて、 R^1 、 O 、 R^2 及び X は式IIIに関して前述したのと同じの意味を有する。式IVにおいて、各 x は0～4であり、各 x は同一でも異なってもよく、各 y は1～4であり、各 y は同一でも異なってもよい。式IVにおいて、 m は0、001～10である。

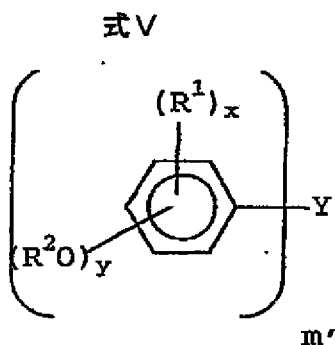
【0058】

本発明のアリールアリルエーテルの他の例は下記式Vによって表される多核アリールアリルエーテルである。

20

【0059】

【化7】



30

【0060】

式Vにおいて、 R^1 、 O 及び R^2 は式Iに関して前述したのと同じの意味を有する。式Vにおいて、各 x は0～4であり、各 x は同一でも異なってもよく；各 y は1～4であり、各 y は同一でも異なってもよい。

【0061】

40

式Vにおいて、 Y は、例えば O 、 N 、 S 、 Si 、 B 、 P のようなヘテロ原子又は前記の2つ若しくはそれ以上の任意の組合せを含むあるいは含まない有機脂肪族部分（前記脂肪族部分は炭素数が1～20であり、例えばメチンである）；炭素数3～20の、ヘテロ原子を含む若しくは含まない脂環式部分、例えばシクロヘキサントリイル；ヘテロ原子を含む若しくは含まない芳香族部分、例えばベンゼントリイル、ナフチレントリイル、フルオレントリイル；又は炭素数が20以下のそれらの任意の組合せであることができる。式V中において前述した Y は、例えばフルオロメチンのように、部分的に又は完全にフッ素化されることができる。

【0062】

式Vにおいて、 Y は、例えばフルオロメチンのように、部分的に又は完全にフッ素化されることができる。

平均が5000未満)オルガノシロキサン単位又は高分子量(例えば、分子量平均5000超)オルガノシロキサン単位であることもできる。この場合、アリール基は、有機脂肪族基、脂環式基、芳香族基若しくはそれらの任意の組合せ(炭素数20以下)によって、又は直接、オルガノシロキサン単位のSi原子に結合される。Yがオリゴマー又は高分子量オルガノシロキサン単位である場合には、式V中の m' は好ましくは1~150である。

【0063】

更に詳細には、本発明の方法は、アリールジアリルエーテル又はアリール多官能価アリルエーテルを生成する。本発明のアリールジアリルエーテルの例としては、ビスフェノールAのジアリルエーテルが挙げられる。

10

【0064】

典型的には、本発明のアリールアリルエーテルは、フェノール系化合物若しくは水素含有芳香族化合物又はフェノール系化合物の混合物若しくはヒドロキシ含有芳香族化合物の混合物から生成する。

【0065】

本発明において有用なフェノール系化合物は、少なくとも1個のヒドロキシル基を含み；好ましくは、このようなヒドロキシル基を平均して1つより多く含み；より好ましくはこのようなヒドロキシル基を平均して少なくとも1.8個含む。フェノール系化合物はこのようなヒドロキシル基を10個まで含むことができる。適当なフェノール系化合物の例としては、一官能価、二官能価若しくは多官能価芳香族ヒドロキシル含有化合物又はこのよ

20

【0066】

ヒドロキシ含有芳香族化合物のヒドロキシ部分は、ヒドロキシ含有芳香族化合物の芳香環に直接結合されることができ、その場合にはそれはフェノール系化合物であり；あるいはヒドロキシ部分は芳香環に直接接続するのではなく、ヒドロキシ部分は、アルキレン基若しくはポリアルキレンオキシド基のような連結基によって芳香環に連結されることもできる。

【0067】

本発明において使用するフェノール系化合物の特に適当な例としては、式I~Vのいずれかによって表すことができるもの(ただし、フェノール系化合物の場合には、式I~V中の R^2 はHである)；又は前記式I~V(式中、 R^2 はHである)によって表されるフェノール系化合物の任意の2つ又はそれ以上の任意の組合せが挙げられる。

30

【0068】

本発明において有用なフェノール系化合物のより詳細で好ましい例としては、例えば、以下のものが挙げられる：1, 2-、1, 3-及び1, 4-ジヒドロキシベンゼン；4-メチル-1, 3-レソルシノール；1, 4-、1, 5-、2, 5-、1, 7-1, 6-及び2, 6-ジヒドロキシナフタレン；4, 4'-(3, 3', 5, 5'-テトラメチル)ビスフェノールA；4, 4'-(3, 3', 5, 5'-テトラメチル-2, 2', 6, 6'-テトラブromo)ビスフェノールA；4, 4'-(3, 3', 5, 5'-テトラメチル)ビスフェノールF；4, 4'-ジヒドロキシビフェニル；3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル；3, 3', 5, 5'-テトラメチル-2, 2', 6, 6'-テトラブromo-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル；ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン；2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)イソプロピリデン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピリデン；4, 4'-ビスフェノールK；9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン；4, 4'-ジヒドロキシ- α -メチルスチルベン；1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン；フェノール-ホルムアルデヒドノボラック(官能価2超)； α -クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック(官能価2超)；フェノール-ジシクロペンタジエニルノボラック(官能価2超)；ビスフェノールA-ホルムアルデヒドノボラック(官能価2超)若しくは他のビスフェノール-ホルムアルデヒドノボラ

40

50

ック（官能価 2 超）；ナフトールーホルムアルデヒドノボラック（官能価 2 以上）；又はナフタジオールーホルムアルデヒドノボラック（官能価 2 以上）；トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン；トリス（3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル）メタン；1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン；及びそれらの混合物。

【0069】

本発明において使用するフェノール系化合物は好ましくはビスフェノールであり、最も好ましくはビスフェノール A である。

【0070】

本発明において有用なアリル化試薬は好ましくはカルボン酸アリル又は炭酸アリルである。

【0071】

アリールアリルエーテル化合物を調製できる、本発明において有用なカルボン酸アリルとしては、例えば下記式 V I によって表されるもの又は任意の 2 種若しくはそれ以上のこのようなカルボン酸アリルの任意の組合せが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

式 V I



〔式中、 R^2 は式 I に関して定義された通りであり； R^4 は水素、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 20 の芳香族基であることができる〕。

【0072】

カルボン酸アリルは、好ましくは、蟻酸アリル、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、安息香酸アリル、及びシュウ酸ジアリル、グルタル酸ジアリル、コハク酸ジアリルのようなカルボン酸ジアリル又はそれらの任意の組合せから選ばれることができる。本発明において使用するカルボン酸アリルとして最も好ましいのは酢酸アリルである。

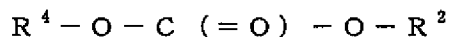
【0073】

酢酸アリルのようないくつかの有用なカルボン酸アリルは市販されている。他のカルボン酸アリルは、米国特許第 3, 970, 713 号に記載されたようにして、例えば酸素、カルボン酸（例えば蟻酸若しくはプロピオン酸）及びパラジウム触媒の存在下でプロピレンを酸化することによって製造できる。

【0074】

本発明において使用できる適当な炭酸アリルとしては、例えば下記式 V I I によって表されるもの又はこのような炭酸アリルの任意の 2 つ若しくはそれ以上の任意の組合せが挙げられる：

式 V I I



〔式中、 R^2 は式 I に関して定義した通りであり； R^4 は式 V I に関して定義した通りであることもできるし、又は R^2 と同一であることもできる〕。

【0075】

本発明において使用できる特に適当な炭酸アリルとしては、例えば炭酸ジアリル、炭酸ジメタリル、アリルメチルカーボネート、アリルエチルカーボネート、アリルフェニルカーボネート又はこのような炭酸アリルの任意の 2 つ若しくはそれ以上の任意の組合せが挙げられる。

【0076】

炭酸アリルは、当業界でよく知られた方法によって、例えば炭酸ジメチル又はホスゲンのアリルアルコールと反応させることによって製造できる。例えばアリルメチルカーボネート、炭酸ジアリル又はアリルメチルカーボネートと炭酸ジアリルとの混合物は、水酸化ナトリウム、水素化ナトリウム若しくはナトリウムメトキシドのような触媒量の塩基の存在下でアリルアルコールを炭酸ジメチルと反応させ、そしてそのプロセスの間に形成したメタノールを留去することによって生成できる。このようにして製造されたアリルメチルカーボネートは、アリルアルコールと炭酸ジメチルとの混合物に添加して、アリルアルコールを炭酸ジメチルと反応させることによって製造される。

して適当である。

【0077】

本発明のアリル化試薬は、フェノール系化合物のヒドロキシル基に対するアリル化試薬の当量比がヒドロキシル基1当量当たりアリル化試薬0.1～500当量、好ましくは0.5～50当量、より好ましくは1～20当量となるような量で使用する。

【0078】

ヒドロキシル基1当量当たりのアリル化試薬の当量が1より著しく大きい比においては、過剰のアリル化試薬は、反応体として使用されるだけでなく、溶媒としても使用されている。ヒドロキシル基1当量当たりのアリル化試薬の当量が約1未満の比においては、目的生成物への転化が極めて低い場合があり、過剰のフェノール系反応体は、回収して、このプロセスに再循環しなければならない場合がある。

【0079】

本発明においてアリル化反応プロセスで有用な触媒は強く結合した非置換性の安定な配位子で錯化された遷移金属又は希土類金属触媒である。遷移金属又は希土類金属触媒錯体の配位子は(i)オレフィン含有配位子若しくは芳香族含有配位子；又は(ii)ポリマー配位子若しくはヘテロ原子含有多座配位子であることができる。

【0080】

フェノール系化合物のアリル化に本発明において使用する適当な触媒は下記一般構造式(A)で表される。

式(A)

$[M^{+n}, O_t, (H)_v, (L^1)_v, (L^2)_v, (L^3)_v, (L^4)_v, (L^5)_v, (L^6)_v, \dots (L^p)_v]_v$
 [式中、Mは遷移金属若しくは希土類金属であり；nは金属Mの酸化状態であり、nは0～8であり；sは1～5の整数であり、好ましくは1～3である]。

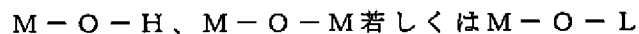
【0081】

Oは、前記触媒式(A)において酸素が金属に結合して、下記構造：



を有する金属オキシ部分を形成するような酸素であるか；又は

Oは、前記触媒式(A)において、酸素が金属M及びH、L若しくはもう1つのMに結合して、下記構造：



の1つを有する金属μ-オキシ部分を形成するような酸素であり；

tは0～3の整数である。

【0082】

前記触媒錯体式(A)において、Hは、金属原子Mに結合するか又は金属-μ-オキシ部分の酸素に結合して、下記構造：



の1つを生成する水素原子である。

【0083】

前記一般触媒錯体式(A)における $L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6 \dots L^p$ は、それぞれ、金属Mに結合した最大配位子数pまでの同一配位子又は異なる配位子であることができる配位子を表し；vは0～10の整数であり、vはH及び $L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6 \dots L^p$ の全てに関して同じであることもできるし、又はvはH及び $L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6 \dots L^p$ の全てに関して異なることもできる；wは1～500の整数である。O_t(H)_v(L¹)_v(L²)_v(L³)_v(L⁴)_v(L⁵)_v(L⁶)_v…(L^p)_v全体が、遷移金属又は希土類金属の結合性を満足させ；且つs、t、v及びwの合計が遷移金属又は希土類金属の結合性を満足させる。d軌道(d⁰)元素金属に関しては、d軌道の電子の総数は18又はそれ以下であることが好ましい。

【0084】

本発明の一実施態様において、本発明において使用する遷移金属又は希土類金属触媒式(A)の遷移金属又は希土類金属部分Mは、ルテチウム、ランタニウム、ネオプテニウム、タンタム、

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

10

【 0 0 8 6 】

20

【 0 0 8 7 】

[0 0 8 8]

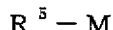
30

【 0 0 8 9 】

40

【 0 0 9 0 】

式 (B)



【 0 0 9 1 】

式(B)において、Mは遷移金属若しくは希土類金属であり、R⁵は単座オレフィン又は芳香族含有配位子、例えばシクロペンタジエニル(Cp)、ペンタメチルシクロペンタジエニル(Cp^{*})、インデニル(In)、9-フルオレニル(Fl)、シクロオクタジ

、In-、Fl-及びCOD含有配位子はS. Hitchcock, Organometallics, 14, 3732~3740頁(1995)に記載されている。

【0092】

単座オレフィン若しくは芳香族含有配位子又はそれらの置換類似体を有する金属錯体は、「ハーフシェル」金属錯体として知られる、極めてよく知られた種類の化合物である。

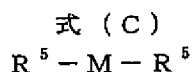
【0093】

部分式(B)を式(A)に組み込む、本発明においてアリル化触媒として有用な「ハーフシェル」遷移金属又は希土類金属触媒としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。 $Cp^*RuCl(PPh_3)_2$; $Cp^*RuCl(dppe)$; $Cp^*RuCl(COD)$; $CpRuCl(PPh_3)_2$; $CpRuCl(dppe)$; $CpRuCl(COD)$; $CpRu^+(PPh_3)PF_6^-$; $CpRu^+(PPh_3)_2CF_3SO_3^-$ [式中、「dppe」は1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンである]。

10

【0094】

以下に示す式(C)は、本発明のアリル化方法において有用な遷移金属又は希土類金属触媒の部分構造である。



【0095】

式(C)において、Mは遷移金属又は希土類金属であり、 R^5 は式(B)に関して前に定義した通りであり、各 R^5 は同一でも異なってもよい。

20

【0096】

2つの単座オレフィン若しくは芳香族含有配位子又はそれらの置換類似体を有する前記部分金属錯体式(C)は、「サンドイッチ」金属錯体として知られる、非常によく知られた種類の化合物の部分構造を表す。

【0097】

本発明においてアリル化触媒として有用な、部分式(C)を式(A)に組み込む、式(A)の「サンドイッチ」遷移金属又は希土類金属触媒としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。 $(Cp)_2RuCl$; $(Cp)_2RuBr$; $(Cp^*)_2RuCl$; $(Cp^*)_2RuBr$; $(In)_2RuCl$ 。

30

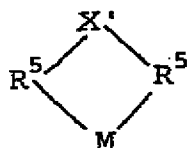
【0098】

以下に示す式(D)は、本発明のアリル化方法において有用な遷移金属又は希土類金属触媒の部分構造である。

【0099】

【化8】

式(D)



40

【0100】

式(D)において、Mは遷移金属又は希土類金属であり、 R^5 は式(B)に関して前に定義した通りであり、 X' は、 $R^5 - X' - R^5$ 構造が二座配位子となるように R^5 基を架橋又は連結する部分であり、 R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよい。式(D)中の R^5 基が異なる基である場合には、 R^5 はO、P、N、S又はSi原子を有する配位子の一部分であることができる。 X' は、例えばメチレン、エチレン、イソプロピリデン、ビニルジメチレン、ジメチルシリレン、ビス(ジメチルシリル)オキシであることが

50

できる。

【0101】

架橋若しくは連結部分によって接続された2つの単座オレフィン若しくは芳香族含有配位子又はそれらの置換類似体を有する前記部分金属錯体式(D)は、「ansa」金属錯体として知られる、非常によく知られた種類の化合物の部分構造を表す。

【0102】

本発明においてアリル化触媒として有用な式(A)の「ansa」二座強結合配位子としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。ビス(4-tert-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)ジメチルシラン；ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルシラン；ビス(9-フルオレニル)ジメチルシラン；ビス(1-インデニル)ジメチルシラン；ビス(2-メチル-1-インデニル)ジメチルシラン；シクロペンタジエニル-(9-フルオレニル)ジフェニルメタン；シクロペンタジエニル-(9-フルオレニル)ジメチルシラン；1,2-ビス(1-インデニル)エタン；1,2-ビス(2'-メチル-1-インデニル)エタン；1,2-ビス(4',5',6',7'-テトラヒドロ-1-インデニル)エタン；2,2-(シクロペンタジエニル)-(9-フルオレニル)プロパン；ビス-(1-ベンゾインデニル)ジメチルシラン。

【0103】

以下に示す式(E)、(F)及び(G)は、本発明のアリル化方法において有用な3つの別の「ansa」型遷移金属又は希土類金属錯体の部分構造を表し、遷移金属若しくは希土類金属と配位子と間の1つ又はそれ以上の結合は補助的な基Aを介して形成される。

【0104】

【化9】

式(E)

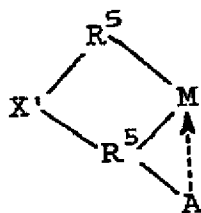


30

【0105】

【化10】

式(F)

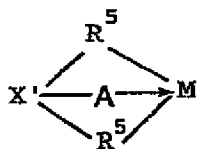


40

【0106】

【化 1 1】

式 (G)



10

【0107】

式 (E)、(F) 及び (G) において、M は遷移金属又は希土類金属であり； R^5 及び X' は式 (B) に関して前に定義した通りであり；A は R^5 又は X' 基に結合した補助的な基であり、A は遷移金属又は希土類金属 M と 1 つ又はそれ以上の配位結合を形成できる、O、N、S、Si、B 若しくは P のような 1 個又はそれ以上のヘテロ原子を有する脂肪族、脂環式、芳香族部分あるいはその組合せであることができる。A が 1 個より多いヘテロ原子を有する場合には、ヘテロ原子は同一でも異なってもよい。

【0108】

A 部分としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。フッ素原子を含む又は含まない、アルキル、シクロアルキル、芳香族アミン若しくはジアミン又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル、芳香族アルコール若しくはジオール又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル、芳香族エーテル若しくはジエーテル又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル、芳香族ホスフィン若しくはジホスフィン又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル、芳香族シラン若しくはジシラン又はそれらの任意の組合せ。

20

【0109】

更に、2 個のヘテロ原子を有する A 部分としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。フッ素原子を含む又は含まない、アルキル、シクロアルキル若しくは芳香族アミノアルコール又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル若しくは芳香族アミノエーテル又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル若しくは芳香族アミノホスフィン又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル若しくは芳香族アミノシラン又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル若しくは芳香族エーテルアルコール又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル若しくは芳香族ホスフィンアルコール又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル若しくは芳香族シランアルコール又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル若しくは芳香族エーテルホスフィン又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル若しくは芳香族エーテルシラン又はそれらの任意の組合せ；アルキル、シクロアルキル若しくは芳香族ホスフィンシラン又はそれらの任意の組合せ。補助的な A 部分が 1 より多いヘテロ原子を有する場合には、 R^5 -A 補助基は遷移金属又は希土類金属と 2 つ又はそれ以上の配位結合を形成できる二座又は多剤配位子であることができる。

30

40

【0110】

本発明においてアリル化触媒として有用な式 (A) の強結合配位子である、補助基 A を有する「ansa」型配位子としては、例えば、以下のものが挙げられるがこれらに限定されない：ビス (Cp^*) (3-メトキシ-1-プロピル) メチルシラン；ビス (Cp^*) (3-メトキシ-1-ペンチル) メチルシラン；ジメチル (ジメチルアミノエチルシクロペンタジエニル) (Cp^*) シラン；トリメチル (2-メトキシエチルシクロペンタジエニル) シラン；トリメチル (2-イソボルニルオキシエチルシクロペンタジエニル) シラン；トリメチル (2-メチルエチルオキシシクロペンタジエニル) シラン；トリメチル (2-フェニルオキシエチルシクロペンタジエニル) シラン；N, N-ジメチル-2-アミノエチルシクロペンタジエン-N, N-ジメチル-3-アミノプロピルシクロペンタジ

50

エン；(Cp)ジメチル(ジフェニルホスフィノメチル)シラン。

【0111】

本発明の式(A)の「ansa」型遷移金属又は希土類金属触媒の例としては、S. Takahashi, Chem. Commun., pp. 521-522 (2001)に記載された $[Cp-C(=O)-O-(CH_2)_2-PPh_2]Ru^+(MeCN)_2PF_6^-$ ；及びC. Suander, Dalton Communication, pp. 512-514 (2001)に記載された $Cp^*Cl[(C_6F_5)_2PCH_2CH_2P(C_6F_5)_2]Ru^+BF_4^-$ が挙げられるがこれらに限定されない。

【0112】

本発明の別の実施態様においては、不飽和脂肪族又は芳香族配位子を、有機、無機又は有機-無機ハイブリッドポリマー主鎖に結合させることができる。このような不飽和脂肪族又は芳香族部分含有ポリマー配位子の例は、C. H. Brubaker, Jr. ら, J. of Organometallic Chemistry, 214, 325-337 (1981)及びP. Leeuwen, Angew. Chem. Int. Ed., 40, pp. 1828-1849 (2001)に記載されている。

【0113】

本発明の別の好ましい実施態様において、本発明において使用する式(A)の遷移金属又は希土類金属触媒の、少なくとも1つ又はそれ以上の「強く結合した非置換性の安定な配位子又は錯化剤」、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 $L^6 \dots L^p$ 部分は、O-、N-、S-、Si-、B-若しくはP-含有ポリマー配位子又は多座配位子であることができる。

【0114】

本発明において式(A)の遷移金属又は希土類金属触媒に関して有用な、強く結合した非置換性の又は本質的に非置換性の、安定な配位子がポリマー配位子である場合には、ポリマー配位子は有機ポリマー主鎖、無機ポリマー主鎖、又は有機-無機ハイブリッドポリマー主鎖からなることができる。高分子特性のため、これらの強く結合した、非置換性の又は本質的に非置換性の、安定なポリマー配位子は多座配位子である。ポリマー配位子は、O、N、S、Si、B、Pのようなヘテロ原子又はこれらのヘテロ原子の2つ若しくはそれ以上の任意の組合せを含むことができる。ポリマー配位子はまた、1つ若しくはそれ以上の不斉中心又はキラル中心を含むことができる。

【0115】

有機ポリマー主鎖を有するヘテロ原子含有ポリマー配位子の例としては、例えば、主鎖に結合した置換部分を含むスチレン-コ-ジビニルベンゼン、ビニルピリジン-コ-ジビニルベンゼン及び芳香族ポリイミド架橋ポリマーが挙げられるがこれらに限定されない。このような置換部分含有ポリマー配位子は、当業界でよく知られており、例えば、Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis, P. Hodge及びD. C. Sherrington編, John Wiley & Sons, 1980；U. Yasuhiro, Tetrahedron, 55, pp. 14341-14352 (1999)及びJ. Org. Chem., 64, pp. 3384-3388 (1999)；並びにS. Ley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, pp. 3815-4196 (2000)に記載されている。

【0116】

有機-無機ハイブリッド配位子を有するヘテロ原子含有ポリマー配位子の例としては、例えば、有機ゾルゲル主鎖を有するポリマー配位子が挙げられるがこれらに限定されない。有機ゾルゲル主鎖を有するポリマー配位子としては、例えば、E. Lindner, J. Organometallic Chem., 628 (2), pp. 151-154 (2001)、Angew. Chem. Int. Ed., 38, pp. 2154-2157 (1999)及びJ. Non-Crystalline Solids, 225, pp. 208-216 (1999)；並びに米国特許第5,620,938号に記載された有機シロキサン主鎖を有するポリマーオルガノホスフィン配位子が挙げられる。有機ゾルゲル

Int. Ed., 40, pp. 437-440 (2001)に記載された、オルガノシロキサン主鎖を有し且つピリジニル部分を含むポリマー有機窒素配位子が挙げられる。有機ゾルゲル主鎖を有するポリマー配位子としてはまた、例えば、P. Leeuwen, Angew. Chem. Int. Ed., 40, pp. 1828-1849 (2001)に記載されたようなデンドリマーのオルガノシロキサン主鎖を有するポリマー有機窒素配位子又はポリマーオルガノホスフィン配位子が挙げられる。

【0117】

本発明において使用する配位子がポリマー配位子である場合には、遷移金属又は希土類金属触媒の遷移金属又は希土類金属はポリマー主鎖にしっかりと固定される。

【0118】

本発明の一実施態様において、本発明における遷移金属又は希土類金属触媒の、強く結合された非置換性の又は本質的に非置換性の安定な配位子としては、例えば多座燐含有配位子が挙げられる。多座燐含有配位子はまた、O、N、S、Si、Bのようなヘテロ原子又はこれらのヘテロ原子の2つ若しくはそれ以上の任意の組合せを含むことができる。多座燐含有配位子はまた、1つ若しくはそれ以上の不斉中心又はキラル中心を含むことができる。

【0119】

本発明において有用であることができる強く結合された非置換性の安定な多座燐含有配位子としては、トリ-、テトラ-、ペンタ-及びそれ以上の燐含有配位子、例えば、M. Santelliら, J. Org. Chem., 66 (5), pp. 1633-1637 (2001) 及び米国特許第6,087,513号に記載されたシス-シス-シス-1,2,3,4-テトラキス(ジフェニルホスフィノメチル)シクロペンタンが挙げられる。

【0120】

本発明において使用する配位子がポリマー又は多座配位子である場合には、同一金属原子に結合することもできるし又は2個若しくはそれ以上の異なる金属原子に結合することもできる。

【0121】

式(A)の遷移金属又は希土類金属触媒の遷移金属又は希土類金属に結合した、少なくとも1つ若しくはそれ以上の、強く結合された非置換性の又は本質的に非置換性の安定な配位子 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 $L^6 \dots L^p$ があるのが望ましいが、アリル部分を活性化してアリル化プロセスを実施するために、触媒の遷移金属又は希土類金属は、遷移金属又は希土類金属へのアリル化剤の挿入を可能にするための少なくとも1つ若しくはそれ以上の空位の配位部位又は少なくとも1つ若しくはそれ以上のレイブル配位子 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 $L^6 \dots L^p$ を含むことも可能である。式(A)の遷移金属又は希土類金属触媒の、少なくとも1つ又はそれ以上のレイブル配位子 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 $L^6 \dots L^p$ は、P. Braunsteinら, Angew. Chem. International Edit., 40 (4), pp. 680-699 (2001) 及びC. Besselら, Chem. Rev., 101, pp. 1031-1066 (2001)に記載され且つ示されるように、「ヘミレイブル」ハイブリッド配位子とも称される。

【0122】

強く結合された非置換性の又は本質的に非置換性の安定な配位子 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 $L^6 \dots L^p$ 及びレイブル配位子又はいわゆる「ヘミレイブル」ハイブリッド配位子 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 $L^6 \dots L^p$ のいずれの立体特性及び電子特性も、触媒の遷移金属又は希土類金属原子の特性を、従って、本発明において有用な錯化金属塩又は遷移金属若しくは希土類金属触媒錯体をアリル化剤と合する場合には、錯化金属塩又は遷移金属若しくは希土類金属触媒錯体の触媒特性を変化させるように変更させることができる。

【0123】

配位子の立体特性及び電子特性の変更は、R. Crabtree, The Organometallic Chemistry of the Transition Metals Second Edit John Wiley & Sons N Y

10

20

30

40

50

(1994); A. Yamamoto, Organotransition Metal Chemistry, John Wiley & Sons, N. Y. (1986); 及び F. Cotton 及び G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Fourth Edition, John Wiley & Sons, N. Y. (1980) の教示に従って行うことができる。

【0124】

式 (A) によって表される、本発明において有用な配位子 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 $L^6 \dots L^p$ はまた、強く結合された配位子とレイビル配位子を共に含むことができ、このような配位子としては以下の代表的な配位子が挙げられるがこれらに限定されない：(i) 酸素含有配位子、(ii) 燐含有配位子、(iii) 窒素含有配位子、(iv) 珪素含有配位子及び (v) 陰イオン配位子。

10

【0125】

(i) 単座、二座又は多座酸素含有配位子は本発明の式 (A) の遷移金属又は希土類金属触媒の調製に有用な配位子 L である。本発明において有用な単座、二座又は多座酸素含有配位子としては、例えば以下のものが挙げられるがこれらに限定されない：脂肪族及び脂環式アルコール並びにジオール；フェノレート；カルボン酸；ケトン；フェノキシイミン化合物；又はこれらの酸素含有配位子の組合せ。部分的に又は完全にフッ素化された単座又は多座酸素含有配位子もまた、本発明において有用な例としてこれに含まれる。

【0126】

本発明において有用な酸素含有配位子の例は米国特許第 6,087,513 号に記載され、その例としては、例えばプロパン-1,2-ジオール；シス-及びトランス-シクロヘキサン-1,2-ジオール；並びに 1,1'-ビナフチル-2,2'-ジオールが挙げられる。

20

【0127】

(ii) 単座又は二座燐含有配位子は、本発明の式 (A) の遷移金属又は希土類金属触媒の調製に有用な配位子 L である。本発明において有用な単座又は二座燐含有配位子としては、例えば、脂肪族、脂環式又は芳香族オルガノホスフィニル配位子が挙げられる。

【0128】

本発明において有用なレイビル、不安定単座燐含有配位子の例としては、例えば、以下のものが挙げられるがこれらに限定されない：トリメチルホスフィン；トリイソプロピルホスフィン；トリフェニルホスフィン；トリシクロヘキシルホスフィン；又はこれらの燐含有配位子の任意の組合せ。

30

【0129】

本発明において有用な、脂肪族、脂環式もしくは芳香族オルガノホスフィニル配位子を含む、強く結合された、中性又は塩基性の二座配位子としては、例えば以下のような二座配位子が挙げられるがこれらに限定されない：1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン；2-(ジフェニルホスフィニル)シクロヘキサノール；2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル；1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン；1,2-ビス(2,5-ジメチルホスファラノ)エタン；エンド,エンド-3-(ジフェニルホスホリル)-2-ヒドロキシボルナン。

40

【0130】

部分的に又は完全にフッ素化された単座又は二座燐含有配位子もまた、本発明において有用な例としてこれに含まれる。

【0131】

(iii) 窒素含有配位子、例えば単座又は多座アミノ化合物、複素環化合物、二複素環化合物又は縮合複素環化合物は、本発明の式 (A) の遷移金属又は希土類金属触媒の調製に有用な配位子 L である。窒素含有配位子は、O、S、Si、B、P のような窒素以外のヘテロ原子又はこれらのヘテロ原子の任意の組合せを含むことができる。部分的に若しくは完全にフッ素化された単座又は多座窒素含有配位子も、本発明において有用な例としてこれに含まれる。

--

【0132】

本発明において有用な窒素含有配位子の例として以下のものが挙げられるが、これらはその例を全て網羅するものではない。マルチアザ、非環式、環状及び大環状アミン、例えば、トリス〔2-（N-トリメチルシリル）アミノエチル〕アミン；1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン；シクラム-（1, 4, 8, 11-テトラアザシクロデカン）；1, 2-シクロヘキサンジアミン-N, N'-ビス（3, 3-ジ-tert-ブチルサリチリデン）；エチレンビス（サリチルイミン）；2, 6-ビス（イミノ）ピリジル配位子。

【0133】

本発明において有用な窒素含有単座位及び多座複素環式単環及び複素環式多環配位子としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。複素環式単環ピリジン配位子、例えば（2'-ピリジル）プロパン-2-オール；9-（2-ピリジル）-9-フルオレノール；ビス〔4-（ジエチルアミノ）フェニル〕-2-ピリジルメタノール；6-（2-ヒドロキシフェニル）ピリジン-2-カルボン酸。

【0134】

本発明において有用な単座及び多座複素環式単環及び複素環式多環配位子としては、例えば以下のものも挙げられるが、これらに限定するものではない。複素環式多環ピリジン配位子、例えば、トリス（2'-ピリジルアミノジメチルシリル）メタン；トリス（2'-（4, 6-ジメチルピリジル）アミノジメチルシリル）メタン；2, 2'-ビピリジン。

【0135】

本発明において有用な単座及び多座複素環式単環及び複素環式多環配位子としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。複素環式多環ピリジン-オキサゾリン、ピリジン-ピラゾール及びピラジン-ピラゾール配位子、例えば、2, 6-ビス〔4-メチルオキサゾリン-2-イル〕ピリジン；4-ヒドロキシメチル-5-フェニル-2-（2-ピリジニル）4, 5-ジヒドロ〔2, 1-d〕オキサゾール；2-（5-メチルピラゾル-3-イル）ピリジン；2-（4-クロロピラゾル-3-イル）ピリジン；2-（5-メチル-1-オクチルピラゾル-3-イル）ピラジン。

【0136】

本発明において有用な窒素含有配位子としては、複素環式二環キノリン及び複素環式二環オキサゾリン配位子、例えば2-メチル-8-ヒドロキシキノリン；2, 2'-メチレンビス（オキサゾリン）が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0137】

本発明において有用な窒素含有配位子としては、硼素を含む窒素含有複素環式配位子、例えば、ヒドロトリス（3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル）ボレートも挙げられるがこれに限定するものではない。

【0138】

部分的に又は完全にフッ素化された単座又は多座窒素含有配位子も、本発明において有用な例としてこれに含まれる。

【0139】

（iv）珪素含有配位子、例えば単座、二座若しくは多座シリル又はシリルオキシ配位子Lは、本発明の式（A）の遷移金属又は希土類金属触媒の製造に有用である。

【0140】

本発明の式（A）の遷移金属又は希土類金属錯体内への、珪素をベースとする配位子Lの組み込みは、それが固体担体への遷移金属又は希土類金属錯体の結合のための化学的官能性を提供できるだけでなく、珪素をベースとする配位子が触媒に有利な溶解性及び加水分解安定性を与えるので、重要である。

【0141】

珪素含有配位子は一般に2つの群：（1）オルガノシリル含有配位子及び（2）オルガノシリルオキシ含有配位子に分けられができる。

10

20

30

40

50

【0142】

オルガノシリル含有配位子において、珪素原子は遷移金属又は希土類金属原子に直接結合する。単座オルガノシリル含有配位子の例は $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ であり、二座又は多座オルガノシリル含有配位子の例は $-\text{Si}(\text{R}^3)_2[-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^3)_2]_m-$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^3)_2-$ であり、 R^3 は前記と同じであり、 m は0～10である。このような珪素原子が遷移金属に直接結合しているオルガノシリル含有配位子を製造するのに使用する方法は、例えばW. Malisch, Inorg. Chem., 34, 23, pp. 5701-5702 (1995)に教示されている。

【0143】

オルガノシリル含有配位子は、例えば $-\text{L}-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ [式中、Lは前に定義した配位子である] のような単座配位子を介して遷移金属又は希土類金属原子にオルガノシリル含有部分を間接的に結合させることによって、遷移金属又は希土類金属錯体中に導入することもできる。このような単座オルガノシリル含有配位子の例は、米国特許第5,620,938号に記載されたようなγ-アミノプロピルトリメトキシシラン（アミド部分は配位子の一方の末端に結合され且つオルガノシリル部分は配位子のもう一方の末端に結合される）。

【0144】

オルガノシリルオキシ含有配位子は、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ のような単座配位子又は $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^3)_2[-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^3)_2]_m-$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^3)_2-\text{O}-$ のような多座配位子であることができ、珪素原子は酸素原子を介して遷移金属又は希土類金属に間接的に結合し、 R^3 及び m は前に定義した通りである。

【0145】

オルガノシリルオキシ含有配位子は、 $-\text{L}-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ [式中、Lは前に定義した通りである] のような単座配位子を介して遷移金属又は希土類金属原子にオルガノシリルオキシ含有部分を間接的に結合させることによって、遷移金属又は希土類金属錯体に導入することもできる。このような遷移金属錯体にオルガノシリルオキシ含有配位子を導入する方法は、例えばMalisch, Inorg. Chem., 34, 23, pp. 5701-5702 (1995)に教示されている。

【0146】

一官能価、二官能価又は三官能価オルガノシリル基を含む遷移金属又は希土類金属錯体を、モノー、ジー、トリー若しくはテトラメトキシ又はエトキシシランと縮合させると、三次元有機-無機ハイブリッド物質が形成される。架橋度に応じて、このような有機-無機ハイブリッド物質は有機溶媒中に可溶であるか部分的に可溶である。本発明において有用な、可溶性の又は部分的に有機可溶性の有機-無機ハイブリッド物質は、K. J. Sheaら, Chem. Rev., 95, pp. 1431-1442 (1995)に記載されている。

【0147】

配位子を含む遷移金属又は希土類金属をシラセスキオキサンに結合させると、三次元有機可溶性メタロシロキサンが形成される。有機可溶性三次元遷移金属又は希土類金属シラセスキオキサンは、シリケートをベースとする固体担体にしっかりと固定するか又は結合させて、不均一触媒を形成できる。遷移金属又は希土類金属は、 $\text{M}-\text{O}-\text{Si}$ 結合によって三次元的に接続すると、固体担体に非常にしっかりと固定される。

【0148】

オルガノシリル含有配位子において、珪素原子は遷移金属又は希土類金属原子に直接結合することもできる。オルガノシリル含有配位子の珪素原子は脂肪族、脂環式若しくは芳香族セグメント又は基に結合することもできる。オルガノシリル含有配位子の珪素原子は、オルガノホスフィニル基に結合することもできる。オルガノシリル含有配位子の珪素原子は、E. Lindner, J. Organometallic Chem., 628 (2), pp. 151-154 (2001) 及びJ. Non-Crystalline Solids, 225, pp. 1-10 (1998)に記載されている。

リマー主鎖又はオリゴマーアルカレンオキシド鎖に結合することもできる。

【0149】

(v) 式(A)中の配位子 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 $L^6 \dots L^p$ はまた、陰イオン基から選ばれることができる。式(A)の n がゼロより大きい場合には、塩化物、臭化物、アセテート、ナイトレート、スルフェート、トシレート、トリフレート及びヘキサフルオロホスホネートのような陰イオン配位子若しくは負の電荷を帯びた配位子、又はこれらの陰イオン配位子の任意の2つ若しくはそれ以上の組合せが、本発明の遷移金属又は希土類金属触媒において配位子として有用であることができる。

【0150】

式(A)の遷移金属又は希土類金属触媒の前記配位子 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 $L^6 \dots L^p$ は、本発明において有用な配位子又は錯化剤を代表することを意味するが、全てを包括するのではない。本発明において有用な配位子のより詳細な定義は米国特許第6,087,513号に記載されている。

【0151】

配位子又は錯化剤は好ましくは、式(A)の触媒の遷移金属又は希土類金属触媒の活性の安定化及び向上に使用される。式(A)の触媒の遷移金属又は希土類金属は、錯化剤又は配位子で錯化してから、アリル化反応混合物に添加することができ、この場合には、化学量論比の配位子対遷移金属又は希土類金属を有する遷移金属又は希土類金属触媒がたいてい単離される。あるいは、触媒錯体は、反応混合物に遷移金属又は希土類金属及び配位子を別々に添加することによって*in situ*で形成することもでき、この場合には、配位子又は錯化剤対遷移金属又は希土類金属のモル比は広範囲に変化することができる。錯化剤又は配位子は、遷移金属又は希土類金属触媒1当量当たり錯化原子又は部分0.5～20当量、好ましくは0.75～10当量、より好ましくは1～5当量の量で使用できる。

【0152】

本発明の式(A)のアリル化触媒は均一又は不均一触媒として使用できる。

【0153】

本発明の一実施態様において、式(A)のアリル化触媒は均一触媒である。このような均一触媒において、遷移金属又は希土類金属触媒はアリル化反応混合物中に可溶である。

【0154】

触媒を均一触媒として使用する場合には、反応は回分法又は連続法で実施できる。

【0155】

本発明の別の実施態様において、式(A)の遷移金属又は希土類金属アリル化触媒は不均一触媒である。「不均一触媒」とは、遷移金属又は希土類金属触媒が(i)反応混合物中に不溶であるか、又は(ii)アリル化反応混合物中に不溶な固体担体材料上に担持されることを意味する。

【0156】

不均一触媒は、以下の3つの異なる方法のいずれかで形成できる。(i)担体材料上への遷移金属又は希土類金属の析出による、担体材料上への前記金属触媒の簡単な吸着によって、遷移金属又は希土類金属を担体材料上に担持させる；(ii)式(A)の遷移金属又は希土類金属触媒の反応部位と担体材料との間の結合形成によって式(A)の遷移金属又は希土類金属触媒を担体材料にしっかりと固定するか又は拘束することによって、遷移金属又は希土類金属を担体材料上に担持させる；あるいは(iii)遷移金属又は希土類金属錯体を固体ポリマー配位子と反応させることによって、式(A)の遷移金属又は希土類金属触媒を形成する。不均一触媒は、当業者によく知られたいくつかの方法のいずれかによって製造できる。

【0157】

本発明の式(A)の不均一触媒は、方法(i)によって、遷移金属又は希土類金属触媒を固体担体上に直接析出させることによって形成でき、この場合には、金属触媒は、例えばH—II Release of Molecular Catalysis A

10

20

30

40

50

【 0 1 5 8 】

10

20

30

【 0 1 6 2 】

40

【 0 1 6 4 】

フェノール系化合物又はフェノール系化合物の混合物のアリル化剤によるアリル化を促進するものを用いた装置がよい。すなわち、可撓性、不透水性、耐熱性、耐薬品性に優れる。

使用できる。例えば、いくつかの添加剤は、式(A)で表される金属触媒中のレイビル又は不安定配位子Lを置換するために使用でき、その例として以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。トシル酸銀；トシル酸アンモニウム；トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート；トリエチルシリルトリフルオロメタンスルホネート；トリイソプロピルシリルトリフルオロメタンスルホネート；トリフルオロメタンスルホン酸銀；ヘキサフルオロホスホン酸アンモニウム；ヘキサフルオロホスホン酸銀。

【0165】

アリル化反応混合物に添加できるこのような添加剤の量は遷移金属又は希土類金属当量当たり0.1～10モルに変化させることができる。

【0166】

本発明の方法に場合によっては、しかし、好ましくは使用できる適当な溶媒としては、例えば以下のものが挙げられる。水；二酸化炭素；イオン液体；過剰量のカルボン酸アリル及び炭酸アリル；脂肪族、脂環式及び芳香族炭化水素；並びに脂肪族、脂環式及び芳香族ハロゲン化炭化水素。他の溶媒としては、例えば以下のものが挙げられる：ニトロアルカン及び酸素化炭化水素、例えばアルコール、エーテル、グリコール、グリコールエーテル、エステル及びケトン。このような溶媒の任意の2つ又はそれ以上の任意の組合せも本発明において使用できる。特に適当な溶媒としては、例えば以下のものが挙げられる。酢酸アリル、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ニトロメタン、テトラヒドロフラン、エタノール、イソプロパノール、グリム類又はそれらの任意の組合せ。

【0167】

好ましい溶媒は、酢酸アリル、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、1,2-ジクロロエタン、イソプロパノール、アセトン、グリコール類及びグリコールエーテル類又は任意の1種若しくはそれ以上のこのような溶媒の任意の組合せである。

【0168】

溶媒は、フェノール系化合物の重量に基づき、0～100重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～10重量部の量で使用する。

【0169】

本発明のアリールアリルエーテル化合物は、少なくとも1種の遷移金属又は希土類金属触媒の存在下において；且つ場合によっては少なくとも1種の緩衝剤の存在下において；且つ場合によっては少なくとも1種の塩添加剤の存在下において；且つ更に場合によっては1種又はそれ以上の適当な溶媒の存在下において、フェノール系化合物をカルボン酸アリル又は炭酸アリルのようなアルキル化試薬と反応させることによって製造する。

【0170】

アリル化反応は好ましくは、無機又は有機配位子を有する、ルテニウム、レニウム、モリブデン、タングステン、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、ニッケル、コバルト、鉄、ランタン、イッテルビウム、サマリウム又はそれらの組合せから本質的になる群から選ばれた遷移金属又は希土類金属触媒の存在下で実施できる。

【0171】

好ましくは、本発明のアリル化反応は、触媒の遷移金属又は希土類金属に強く又は置換できないように直接結合した少なくとも1つの配位子又は錯化剤の存在下で実施する。

【0172】

不均一触媒を用いる本発明のアリル化方法において、反応混合物中の不均一触媒の量は、多数の要因、例えば反応が回分反応であるか又は連続式の固定床若しくは流動床反応であるか、あるいは溶媒の使用量に応じて、大きく調節可能である。一般に、アリル化反応混合物に対する不均一触媒の重量比は、アリル化反応混合物100部に対して、不均一触媒0.1～1000部である。一般に、回分反応においては、アリル化反応混合物に対する不均一触媒の重量比は、アリル化反応混合物100部に対して、不均一触媒0.1～50部である。一般に、連続式の固定床又は流動床反応においては、アリル化反応混合物に

対する不均一触媒の重量比は、アリル化反応混合物 100 部に対して、不均一触媒 100 ~ 1000 部である。

【0173】

均一触媒を用いる本発明のアリル化方法において、反応混合物中に存在するフェノール系化合物に対する遷移金属又は希土類金属触媒の好ましいモル比は、フェノール系化合物 1 当量当たり触媒 $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ 当量であり；反応混合物中に存在するフェノール系化合物に対する遷移金属又は希土類金属触媒のより好ましいモル比は、フェノール系化合物 1 当量当たり触媒 $1 \times 10^{-6} \sim 0.01$ 当量であり；反応混合物中に存在するフェノール系化合物に対する遷移金属又は希土類金属触媒の最も好ましいモル比は、フェノール系化合物 1 当量当たり触媒 $1 \times 10^{-6} \sim 0.001$ 当量である。

10

【0174】

アリル化反応は $10 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $70 \sim 110^\circ\text{C}$ の温度において、反応を本質的に完了させるのに十分な時間、通常は $0.1 \sim 72$ 時間、好ましくは $0.1 \sim 48$ 時間、より好ましくは $0.1 \sim 24$ 時間実施することができる。個々の反応体に対して最適なアリル化反応温度及び時間は、使用する個々の反応体の反応性、溶媒及び触媒によって異なる。特定の圧力が、この方法に対して識別できる影響を決定するものであるとは考えられないが、反応を好ましくは液相に保つ圧力を使用すべきである。例えば本発明の方法においては $50 \text{ mmHg} \sim 2$ 気圧の圧力を使用できる。

【0175】

所望の転化度までアリル化を実施したら、任意の適当な方法又は適当な手段を用いて、反応混合物からアリールアリルエーテル生成物を分離及び回収することができる。特に適当な手段としては、例えば遷移金属又は希土類金属触媒及びその付随錯化剤が反応混合物中に不均一相として存在する場合には、触媒からの濾過又はデカンテーションが挙げられる。遷移金属又は希土類金属触媒及びその付随錯化剤が反応混合物中に均一相として存在する場合には、触媒は、例えば、D. Turlanら、Chemical Communications, pp. 2608-2609 (2001) に記載されたような膜濾過法によって；A. G. Livingstonら、Tetrahedron Letters, 42, pp. 8219-8222 (2001) に記載されたようなナノ濾過法によって；又は米国特許第 5, 874, 639 号；第 5, 874, 640 号；第 5, 892, 119 号；及び第 5, 917, 095 号に記載されたような抽出法によって除去できる。

20

30

【0176】

触媒をアリル化反応混合物から分離したら、濾過、洗浄、分別蒸留、抽出蒸留、液液抽出、固液抽出及び結晶化又はこれらの方法の任意の組合せのような任意の適当な方法を用いて、反応混合物からアリル化反応生成物を分離及び回収することができる。例えば 1 つの生成物分離方式は、蒸留又は蒸発によって反応混合物から、溶媒及び未反応アリル化剤のような揮発分を全て除去し、次いで蒸留又は抽出によってカルボン酸副生成物を回収して、目的とするアリル誘導体生成物を底部生成物として回収することを含むことができる。これらの方法を用いて回収されたカルボン酸アリルによるアリル化の副生成物であるカルボン酸は、カルボン酸アリルの製造に再循環できる。

【0177】

より精製された状態でアリル誘導体化合物を得ることが必要な場合には、アリル誘導体化合物は、蒸留、結晶化、昇華又は抽出のような適当な手段によって更に精製することができる。

40

【0178】

アリル化反応混合物の分離のためのこれらの方式例は多くの可能な分離方式の一部を単に説明するものである。最適の分離方式は、アリル化反応混合物の種々の成分の沸点、融点、熱安定性及び溶解性のような多くの要因によって決まるであろう。

【0179】

本発明の不均一及び均一触媒は、各アリル化反応の後に再利用できる場合がある。触媒は分離して、再反応混合物中に再利用することができる。

く知られたある種の非反応性溶媒又は希酸若しくは塩基を用いた洗浄によるようないくつかの方法のいずれかによって再生することもできる。

【0180】

カルボン酸及びフェノール系化合物のいくつかの組合せを用いてカルボン酸アリル合成工程の間に *in situ* でアリールアリルエーテル化合物を形成するのも好ましい。

【0181】

本発明の方法によって製造されるアリールアリルエーテル化合物は、それらのアリル型でそのまま有用な生成物であり、この化合物は、例えばビスマレイミド組成物に関する European Patent EP 458240 に及びシアン酸エステル組成物に関する European Patent EP 269392 A2 に教示開示されたように、重合反応においてモノマーとして使用することができる。

【0182】

更に、本発明の方法によって製造されるアリル誘導体は、場合によっては、米国特許第 5,578,740 号及び第 6,087,513 号に記載されたように、例えばエポキシド化によって、エポキシ樹脂のような有用な市販生成物に直接、転化することもできる。

【0183】

本発明の方法によって製造されるアリールアリルエーテルは、場合によっては、例えばジヒドロキシ化によって更に反応させて、カーボネート中間体又は α -ハロヒドリン中間体のような中間体の製造に有用な新規誘導体、例えば α -ジヒドロキシ誘導体を製造でき、それらは次に、有用な市販製品、例えば、U. S. Patent Application Serial No. 09/899,409 (Attorney Docket No. C-60991)；並びに米国特許第 6,172,182 B1 号及び第 6,001,954 号に開示されたようなエポキシ樹脂に転化できる。中間体は、米国特許第 4,871,855 号及び日本特許 JP 05,271,270 号公報に記載されたように、精製化学製品のような、有用な化学製品に転化することもできる。

【実施例】

【0184】

以下の実施例は、本発明を説明するものであって、本発明の範囲に影響を与えるものと解してはならない。以下の比較例は、米国特許第 5,578,740 号に記載された方法を使用する。

【0185】

以下の実施例及び比較例中においては、以下の一般的方法及び反応装置を使用した。

【0186】

冷却コンデンサー、温度計、磁気攪拌機、窒素注入口及びサーモコントローラー付き加熱ランプを装着した 100 ml の丸底 4 つ口ガラス反応器を用いた。窒素雰囲気下で周囲温度 (25℃) において、この反応器に、以下の例中に示した触媒、フェノール類、酢酸アリル (Aldrich Chemical Co. から市販されている)、溶媒又は他の成分を添加した。得られた反応混合物を、示した温度において一定時間攪拌し、次いで、反応生成物の混合物を、フェノールの転化若しくはフェノールのアリルエーテルの収率に関してガスクロマトグラフィー分析又はガスクロマトグラフィー/質量分析に供した。

【0187】

実施例 1

この例においては、均一ルテニウム触媒を用い且つ酢酸アリルを溶媒として、フェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

【0188】

窒素雰囲気下のフェノール 4.7 g (0.05 モル)、クロロ (シクロペンタジエニル) ビス (トリフェニルホスフィニル) ルテニウム (II) 0.363 g (1.0% 当量モル) 及び酢酸アリル 25 g (0.25 モル) の混合物を、95℃で 4 時間攪拌する。4 時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェノールのフェニルアリルエーテルへの転化率が 74% であることを示している。

10

20

30

40

50

【0189】

比較例 A

この例においては、フェノール及びアリルアルコールからフェニルアリルエーテルを製造した。アリルアルコールは本発明のアリル化剤ではない。

【0190】

窒素雰囲気下のフェノール 4.7 g (0.05 モル)、クロロ (シクロペンタジエニル) ビス (トリフェニルホスフィニル) ルテニウム (II) 0.182 g (0.005 当量) 及びアリルアルコール 14.52 g (0.25 モル) の混合物を、95℃で攪拌する。4 時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェノールのフェニルアリルエーテルへの転化率がわずか 11%であることを示しており、反応したアリルアルコールの大部分が自己縮合生成物メチルペンタナールに転化された (ガスクロマトグラフィー/質量分析によって確認)。

10

【0191】

比較例 B

この例においては、フェノール及び酢酸アリルからのフェニルアリルエーテルの調製を、本発明の範囲外の均一ルテニウム触媒を用いて試みた。

【0192】

窒素雰囲気下のフェノール 4.7 g (0.05 モル)、ジカルボニルジクロロビス (トリフェニルホスフィニル) ルテニウム (II)、 $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2$ 0.376 g (1.0% 当量モル) 及び酢酸アリル 25 g (0.25 モル) を 105℃において攪拌した。4 時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が 1%未満であることを示している。

20

【0193】

実施例 2

この例においては、溶媒の存在下において均一ルテニウム触媒を用いて、フェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

【0194】

窒素雰囲気下のテトラクロロエタン 15 g 中フェノール 4.7 g (0.05 モル)、クロロ (シクロペンタジエニル) ビス (トリフェニルホスフィニル) ルテニウム (II) 0.182 g (0.5% 当量モル) 及び酢酸アリル 10 g (0.10 モル) の混合物を、95℃で攪拌する。4 時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が 45%であることを示している。

30

【0195】

実施例 3

この例においては、溶媒の存在下において均一ルテニウム触媒を用いて、フェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

【0196】

窒素雰囲気下のテトラクロロエタン 15 g 中フェノール 4.7 g (0.05 モル)、クロロ (シクロペンタジエニル) ビス (トリフェニルホスフィニル) ルテニウム (II) 0.363 g (1% モル) 及び酢酸アリル 10 g (0.1 モル) の混合物を、95℃で攪拌する。4 時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が 61%であることを示している。

40

【0197】

実施例 4

この例においては、溶媒の存在下において均一ルテニウム触媒を用いて、フェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

【0198】

窒素雰囲気下の tert-アミルアルコール 15 g 中フェノール 4.7 g (0.05 モル)、クロロ (シクロペンタジエニル) ビス (トリフェニルホスフィニル) ルテニウム (II) 0.363 g (1% モル) 及び酢酸アリル 10 g (0.1 モル) の混合物を、95℃で攪拌する。4 時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が 61%であることを示している。

で攪拌する。4時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が55%であることを示している。

【0199】

実施例5

この例においては、溶媒の存在下において均一ルテニウム触媒を用いて、フェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

【0200】

窒素雰囲気下のテトラクロロエタン10g中フェノール2.82g(0.03モル)、クロロ(シクロペンタジエニル)[1,2-ビス(ジフェニルホスフィニル)エタン]ルテニウム(II)0.09g(0.5%モル)及び酢酸アリル6g(0.06モル)の溶液を、95℃で攪拌する。4時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が21%であることを示している。

【0201】

実施例6

この例においては、均一ルテニウム触媒を用い且つ酢酸アリルを溶媒として、2,6-ジメチルフェノール及び酢酸アリルから2,6-ジメチルフェニルアリルエーテルを製造した。

【0202】

窒素雰囲気下の2,6-ジメチルフェノール3.05g(0.025モル)、クロロ(シクロペンタジエニル)ビス(トリフェニルホスフィニル)ルテニウム(II)0.182g(1%モル)及び酢酸アリル12.5g(0.125モル)の混合物を95℃において攪拌する。4時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、2,6-ジメチルフェニルアリルエーテルへの転化率が30%であることを示している。

【0203】

実施例7

この実施例においては、均一ルテニウム触媒を用い且つ酢酸アリルを溶媒として、ビスフェノールA及び酢酸アリルからビスフェノールAジアリルエーテルを製造した。

【0204】

窒素雰囲気下のビスフェノールA 2.85g(0.0125モル)、クロロ(シクロペンタジエニル)ビス(トリフェニルホスフィニル)ルテニウム(II)0.363g(2%モル)及び酢酸アリル25g(0.25モル)の混合物を95℃において攪拌する。6時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、ビスフェノールAの転化率が96%であり；フェノール性OHの転化率が89%であり；且つジアリルエーテル対モノアリルエーテル対ビスフェノールAの比が82:14:4であることを示している。

【0205】

実施例8

この実施例においては、均一ルテニウム触媒を用い且つ酢酸アリルを溶媒として、ビスフェノールA及び酢酸アリルからビスフェノールAのジアリルエーテルを製造した。

【0206】

窒素雰囲気下のビスフェノールA 2.85g(0.0125モル)、クロロ(シクロペンタジエニル)[1,2-ビス(ジフェニルホスフィニル)エタン]ルテニウム(II)0.182g(1%モル)及び酢酸アリル12.5g(0.125モル)の溶液を95℃において攪拌する。4時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、ビスフェノールAジアリルエーテルへの転化率が56%であることを示している。

【0207】

実施例9

この実施例においては、均一ルテニウム触媒を用い且つ水を溶媒として、ビスフェノールA及び酢酸アリルからビスフェノールAのジアリルエーテルを製造した。

【0208】

窒素雰囲気下の水6.3g中ビスフェノールA 2.85g(0.0125モル)ク

10

20

30

40

50

ロロ（シクロペンタジエニル）[1, 2-ビス（ジフェニルホスフィニル）エタン]ルテニウム（II）0.182 g（1%モル）及び酢酸アリル12.5 g（0.125モル）の溶液を95℃において攪拌する。4時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、ビスフェノールAジアリルエーテルへの転化率が25%であることを示している。

【0209】

実施例10

この実施例においては、均一イリジウム触媒を用いてフェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

【0210】

窒素雰囲気下のテトラクロロエタン50 g中フェノール4.70 g（0.05モル）、
[Ir(COD)₂]⁺BF₄⁻ 0.248 g（1.0%モル）及び酢酸アリル10 g（0.10モル）の溶液を95℃において攪拌する。4時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェノールアリルエーテルへの転化率が29%であることを示している。

【0211】

実施例11

この例においては、パラジウム触媒及び燐ヘテロ原子含有ポリマー配位子の形態のホスフィン部分10当量を用いてフェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

【0212】

窒素雰囲気下のフェノール2.35 g（0.025モル）、酢酸パラジウム、Pd(OAc)₂ 0.06 g（1.0%モル）、架橋スチレンポリマー担持トリフェニルホスフィン0.80 g（10当量/Pd当量）及び酢酸アリル15 g（0.15モル）の溶液を95℃において攪拌する。4時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が82%であることを示している。

【0213】

比較例C

この例においては、パラジウム触媒及び単座ホスフィン配位子10当量（Pdに基づく）を用いてフェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

【0214】

窒素雰囲気下のフェノール2.35 g（0.025モル）、酢酸パラジウム、Pd(OAc)₂ 0.06 g（1.0%モル）、トリフェニルホスフィン0.72 g（10当量/Pd当量）及び酢酸アリル15 g（0.15モル）の溶液を95℃において攪拌する。4時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が52%であることを示している。

【0215】

実施例12

この実施例においては、パラジウム触媒及び燐ヘテロ原子含有ポリマー配位子の形態のホスフィン部分6当量（Pdに基づく）を用いて、フェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

【0216】

窒素雰囲気下のフェノール2.35 g（0.025モル）、酢酸パラジウム、Pd(OAc)₂ 0.06 g（1.0%モル）、架橋スチレンポリマー担持トリフェニルホスフィン0.48 g（6当量/Pd当量）及び酢酸アリル15 g（0.15モル）の溶液を95℃において攪拌する。4時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が79%であることを示している。

【0217】

比較例D

この実施例においては、パラジウム触媒及び単座ホスフィン配位子6当量（Pdに基づく）を用いて、フェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

窒素雰囲気下のフェノール 2.35 g (0.025 モル)、酢酸パラジウム、Pd (OAc)₂ 0.06 g (1.0 %モル)、トリフェニルホスフィン 0.435 g (6 当量 / Pd 当量) 及び酢酸アリル 15 g (0.15 モル) の溶液を 95℃において攪拌する。4 時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が 47 %であることを示している。

【0219】

比較例 E

この実施例においては、パラジウム触媒及び二座ホスフィン配位子としての燐 6 当量 (Pd に基づく) を用いて、フェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

10

【0220】

窒素雰囲気下のフェノール 2.35 g (0.025 モル)、酢酸パラジウム、Pd (OAc)₂ 0.06 g (1.0 %モル)、Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ 0.30 g (6 当量 / Pd 当量) 及び酢酸アリル 15 g (0.15 モル) の溶液を 95℃において攪拌する。4 時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が 10 %であることを示している。

【0221】

比較例 F

この実施例においては、パラジウム触媒及び二座ホスフィン配位子としての燐 6 当量 (Pd に基づく) を用いて、フェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

20

【0222】

窒素雰囲気下のフェノール 2.35 g (0.025 モル)、酢酸パラジウム、Pd (OAc)₂ 0.06 g (1.0 %モル)、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィニル) -1, 1'-ビナフチル 0.47 g (6 当量 / Pd 当量) 及び酢酸アリル 15 g (0.15 モル) の溶液を 105℃において攪拌する。4 時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が 12 %であることを示している。

【0223】

実施例 13

この例においては、パラジウム触媒及び燐ヘテロ原子含有ポリマー配位子の形態のホスフィン部分 2 当量を用いて、フェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

30

【0224】

窒素雰囲気下のフェノール 2.35 g (0.025 モル)、酢酸パラジウム、Pd (OAc)₂ 0.06 g (1.0 %モル)、架橋スチレンポリマー担持トリフェニルホスフィン 0.16 g (2 当量 / Pd 当量) 及び酢酸アリル 15 g (0.15 モル) の溶液を 95℃において攪拌する。4 時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が 65 %であることを示している。

【0225】

比較例 G

この例においては、パラジウム触媒及び二座ホスフィン配位子としての燐 4 当量 (Pd に基づく) を用いて、フェノール及び酢酸アリルからフェニルアリルエーテルを製造した。

40

【0226】

窒素雰囲気下のフェノール 2.35 g (0.025 モル)、酢酸パラジウム、Pd (OAc)₂ 0.06 g (1.0 %モル)、Ph₂PCH₂CH₂CH₂PPh₂ 0.21 g (4 当量 / Pd 当量) 及び酢酸アリル 15 g (0.15 モル) の溶液を 95℃において攪拌する。4 時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、フェニルアリルエーテルへの転化率が 17 %であることを示している。105℃において更に 2 時間後、フェニルアリルエーテルの転化率は 22 %である。

50

【0227】

実施例14

この例においては、パラジウム触媒及び燐ヘテロ原子含有ポリマー配位子の形態のホスフィン部分6当量を用いて、ビスフェノールA及び酢酸アリルからビスフェノールAジアリルエーテルを製造した。

【0228】

窒素雰囲気下のビスフェノールA 2.85 g (0.0125モル)、酢酸パラジウム、Pd(OAc)₂ 0.06 g (1.0%モル)、架橋スチレンポリマー担持トリフェニルホスフィン0.48 g (6当量/Pd当量)及び酢酸アリル15 g (0.15モル)の溶液を95℃において攪拌する。4時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、ビスフェノールAの転化率が91%であること、及びビスフェノールA対ビスフェノールAのモノアリルエーテル対ビスフェノールAのジアリルエーテルの比が9:60:31であることを示している。

10

【0229】

実施例15

この例においては、パラジウム触媒及び燐ヘテロ原子含有ポリマー配位子の形態のホスフィン部分10当量を用いて、ビスフェノールA及び酢酸アリルからビスフェノールAジアリルエーテルを製造した。

【0230】

窒素雰囲気下のビスフェノールA 2.85 g (0.0125モル)、酢酸パラジウム、Pd(OAc)₂ 0.12 g (2.0%モル)、架橋スチレンポリマー担持トリフェニルホスフィン0.80 g (10当量/Pd当量)及び酢酸アリル15 g (0.15モル)の溶液を95℃において攪拌する。8時間後、ガスクロマトグラフィー分析は、ビスフェノールAの転化率が92%であること、及びビスフェノールA対ビスフェノールAのモノアリルエーテル対ビスフェノールAのジアリルエーテルの比が8:46:46であることを示している。

20

【手続補正書】

【提出日】平成16年7月14日(2004.7.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

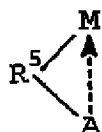
(a) フェノール系化合物と (b) 酢酸アリルとを、(c) (1) (i) 芳香族含有配位子がシクロペンタジエニル(Cp)、ペンタメチルシクロペンタジエニル(Cp*)、インデニル(In)もしくは9-フルオレニル(F1)又は置換オレフィン含有配位子(そのオレフィン部分がシクロオクタジエニル(COD)又はブチルジエニル部分)又は複数の置換オレフィン含有配位子である置換芳香族含有部分を含む少なくとも一つの安定な配位子を含んでなるルテニウム遷移金属又は希土類金属触媒並びに

(2) (ii) ホスフィン部分の数と配位子形成原子O、N及びSの数との合計が各ポリマー鎖当たり3又はそれ以上であるリン含有ポリマー多座配位子又はホスフィン部分の数と配位子形成原子O、N及びSの数との合計が多座配位モノマー配位子の各分子当たり3又はそれ以上であるリン含有多座配位モノマー配位子を含んでなる白金又はパラジウム遷移金属錯体からなる群から選ばれるアリル化触媒の存在下に、反応させることによってアリールアリルエーテルを製造する方法であって、

配位子(i)による前記ルテニウム遷移金属又は希土類金属触媒錯体(1)が以下の部分構造式E、F又はG:

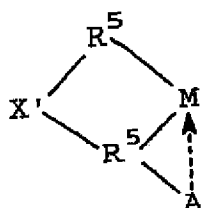
【化 1】

式 (E)



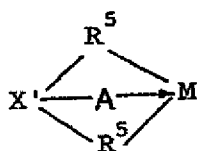
【化 2】

式 (F)



【化 3】

式 (G)

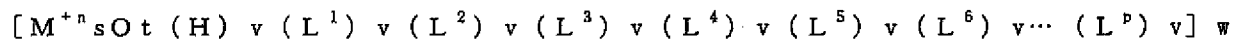


(式中、Mは遷移金属又は希土類金属であり、 R^5 は単座オレフィン又は芳香族含有配位子であり、そして X' は $R^5-X'-R^5$ 構造が二座配位子となるように R^5 基を架橋又は連結する部分であり、 R^5 は同一又は異なった基でもよく、そしてAは R^5 又は X' 基に結合した補助的な基であり、Aは遷移金属又は希土類金属Mと1つ又はそれ以上の配位結合を形成できる、1個又はそれ以上のヘテロ原子を有する脂肪族、脂環式、芳香族部分あるいはその組合せであることができる) アリールアリルエーテルの製造方法。

【請求項 2】

(a) フェノール系化合物を (b) 酢酸アリルと、(c) 少なくとも1つの配位子で錯化された遷移金属又は希土類金属触媒の存在下において、反応させることによってアリールアリルエーテルを形成せしめることを含んでなるアリールアリルエーテルの製造方法であって、前記遷移金属又は希土類金属触媒が下記式 (A) :

式 (A)



〔式中、Mは遷移金属又は希土類金属であり、 s は金属Mの酸化状態であり、 n は0

～8であり；sは1～5の整数であり；Oは酸素であり；tは0～3の整数であり；Hは水素原子であり； L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 $L^6 \cdots L^p$ は、それぞれ、金属原子の原子価特性を満足させるような最大配位子数pまでの異なる配位子又は同一配位子であり；vは0～10の整数であり；wは1～500の整数である]

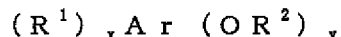
で表される請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記遷移金属又は希土類金属触媒の遷移金属又は希土類金属がルテニウム、イリジウム、パラジウム及びそれらの組合せからなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記フェノール系化合物が下記式：



[式中、xは0～750であり、yは1～150であり；Arは芳香族部分であり； R^1 はAr部分の芳香環上の水素原子を置換する基であり； R^2 は水素である]

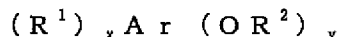
で表される請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記フェノール系化合物がビスフェノールAである請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記アリールアシルエーテル化合物が下記式：



[式中、xは0～750であり、yは1～150であり；Arは芳香族部分であり； R^1 はAr部分の芳香環上の水素原子を置換する基であり； R^2 はプロペニル含有部分ある]

で表される請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記プロペニル含有部分が $-CH_2CH=CH_2$ である請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記アリールアシルエーテル化合物がビスフェノールAのジアリールエーテルである請求項1に記載の方法。

【請求項9】

溶媒を含む請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記反応混合物のpHが9未満である請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記反応を10～200℃の温度において実施する請求項1に記載の方法。

【請求項12】

前記遷移金属又は希土類金属触媒が均一触媒又は固体担体材料を含む不均一触媒である請求項1に記載の方法。

【請求項13】

フェノール系化合物に対するアリル化試薬の当量比が、フェノール性ヒドロキシ1当量に対して、アリル化試薬0.1～500当量である請求項1に記載の方法。

【請求項14】

前記オレフィン又は芳香族含有配位子がシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、インデニル、9-フルオレニル、シクロオクタジエニル及びブチルジエニル含有配位子からなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項15】

前記ポリマー配位子が有機ポリマー主鎖、無機ポリマー主鎖又は有機-無機ハイブリッドポリマー主鎖を有する燐含有ポリマー配位子である請求項1に記載の方法。

【請求項16】

前記有機ポリマー主鎖がスチレン-コ-ジビニルベンゼンポリマーである請求項15に記載の方法。

前記無機ポリマー主鎖が無機シリケートである請求項 1 5に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記有機-無機ハイブリッドポリマー主鎖がオルガノシロキサン含有ポリマーである請求項 1 5に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記ヘテロ原子含有多座配位子が燐含有配位子である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 に従って製造されたアリールアシルエーテル化合物をエポキシド化することを含むエポキシ含有化合物の製造方法。

【請求項 2 1】

請求項 2 0に従って製造されるエポキシ含有化合物。

【請求項 2 2】

ビスフェノール A のジグリシジルエーテルを含む請求項 2 1に記載のエポキシ含有化合物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internal Application No PCT/US 03/23400
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C43/215 C07C41/16 C07B41/04 C07D301/03 C07D303/27		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C C07B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	R. C. VAN DER DRIFT: "Two reactions of allylic alcohols catalysed by ruthenium cyclopentadienyl complexes with didentate phosphine ligands: isomerisation and ether formation" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, vol. 159, 2000, pages 163-177, XP002262971 cited in the application table 4 <div style="text-align: center;">— — — — — — / —</div>	1-3,6,8, 9,13-16, 21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of making of the international search report
27 November 2003		18/12/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 540-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 540-3016		Authorized officer Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 03/23400

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. MUZART: "Palladium complexes-KF/alumina" catalysed exchange of allylic groups of esters with phenol" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 326, 1987, pages C23-C28, XP002262972 LAUSANNE CH cited in the application table 1	1-6,8,9, 11, 13-15,21
X	H. BRICOUT: "Nickel-catalysed substitution reactions of allylic compounds with soft nucleophiles: an efficient alternative to palladium catalysis" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, 1995, pages 1863-1864, XP002262973 LETCHWORTH GB cited in the application the whole document	1,2,4,6, 8,9,11, 13-15,21
X	US 5 578 740 A (A. T. AU) 26 November 1996 (1996-11-26) cited in the application column 5, line 50 -column 12, line 18; examples 1,2	1-15, 22-24
X	US 4 507 492 A (E. P. WOO) 26 March 1985 (1985-03-26) cited in the application the whole document	1-4, 6-11, 13-15, 17,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/US 03/23400

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5578740 A	26-11-1996	BR 9510242 A	04-11-1997
		CN 1171124 A ,B	21-01-1998
		CN 1171125 A ,B	21-01-1998
		CZ 9701903 A3	12-11-1997
		CZ 9701938 A3	12-11-1997
		DE 69509920 D1	01-07-1999
		DE 69509920 T2	23-09-1999
		DE 69519807 D1	08-02-2001
		DE 69519807 T2	19-07-2001
		EP 0799261 A1	08-10-1997
		EP 0799262 A1	08-10-1997
		ES 2133845 T3	16-09-1999
		ES 2153058 T3	16-02-2001
		JP 10511721 T	10-11-1998
		JP 10511722 T	10-11-1998
		WO 9620232 A1	04-07-1996
		WO 9620233 A1	04-07-1996
		US 5908943 A	01-06-1999
US 4507492 A	26-03-1985	NONE	

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
C O 7 B 61/00 (2006. 01) C O 7 B 61/00 3 0 0

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ボリアック, クリントン ジェイ.
アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 4 1, ジョーンズ クリーク, セイルフィッシュ 4 0 0
(72) 発明者 リャオ, ツェン ケー.
アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 6 6, レイク ジャクソン, プーゲンピリア 1 0 3

F ターム (参考) 4C048 AA01 BB10 CC02 UU05 XX02 XX04
4H006 AA02 AB84 AC43 BA08 BA22 BA23 BA25 BA48 BB12 BB14
BB17 BB31 GN04 GP03
4H039 CA61 CD10 CD40